Bibliothek des
Zoologischen Institutes
Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Band 118

Inhaltsverzeichnis

Heft 3 u. 4

Originalabhandlungen

Seite

Schleicher, A., Neue Bewertungen analytischer Methoden (mit 1 Abbildung) 81

Müller, Ernst und **Stumpf, W.,** Über die Bestimmung von Jodid in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid . . . 90

Enning, W., Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in kohlenstoffhaltigen Bleikonzentraten 93

Foschini, A. und **Talenti, M.,** Über die Bestimmung des Formaldehyds. II. Mitteilung: Neues Verfahren mit Ammoniak (mit 1 Abbildung) 94

Egriwe, E., Zum Nachweis von Cadmium und Magnesium 98

Malowan, L. S., Über eine neue Methode des qualitativen Goldnachweises 100

Permutit-Aktiengesellschaft, Bemerkung zu der Abhandlung „Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie" von O. Samuelson 102

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (R. Breckpot, A. Gatterer, W. Gerlach, G. Scheibe und F. Twyman. H. Kaiser. J. A. C. McClelland und H. K. Whalley. A. Gatterer und J. Junkes. G. Scheibe und J. Martin. W. Rollwagen. A. Mittasch. W. Kordatzki. P. Wessel. G. M. Ott. Remsen-Reihlen. A. Thiel. Union Internationale de Chimie) 102

Internationale Tabelle der stabilen Isotopen für 1939 (Atomkommission der Internationalen Union für Chemie: F. W. Aston, N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins, R. S. Mulliken und M. L. Oliphant) 106

Calorimetrie (Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie. W. A. Roth) 107

Qualitative Analyse (A. A. Benedetti-Pichler, W. R. Crowell und Clarence Donahoe. A. A. Benedetti-Pichler und J. T. Bryant. M. Stschigol. G. Erényi. H. Schneider. M. J. Schapiro. J. T. King und S. E. Wolfe. A. L. Lichtenau. J. Fischer. P. Wenger, R. Duchert und C. P. Blancpain. W. Stefanowski und Jadwiga Wisniewska. N. W. Wawilow. I. M. Kolthoff und F. S. Griffith. J. Barlot. Th. A. Thomson. Ploetz und Drotschmann. S. Augusti. C. Mahr. R. Schoental. L. Szebellédy und M. Ajtai. L. Rossi, C. A. Lenaro und I. Lusin. Joseph Hoffmann. I. M. Korenman. E. B. Sandell, Dorothy M. Wishnick und Ethel L. Wishnick. F. Schwarz. N. A. Tananajew und R. A. Lowi. O. Pročke und R. Uzel. J. P. Wolotschnewa. A. L. Engel. C. Duval und G. Mazars. N. A. Tananajew und M. S. Woschtschinskaja. M. C. Oakes. L. van Itallie. H. Meixner. O. S. Duffendack und R. A. Wolfe. V. Anger und S. Wang. M. P. Babkin. M. J. Schapiro und M. I. Rud. H. A. Liebhafsky und E. H. Winslow. C. F. Miller. T. Boyd, E. F. Degering und R. N. Shreve. A. Saifer und J. Hughes. G. H. Wagenaar. M. Singh. W. A. Hynes und L. K. Yanowski. I. M. Kolthoff und H. C. Yutzy. L. W. Seljach. A. C. Shead) 107

Fortsetzung III. Umschlagseite

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

Neue Bewertungen analytischer Methoden[1].

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 23. August 1939.]

Verfolgt man die Entwicklung der Methoden der analytischen Chemie während der letzten Jahre oder Jahrzehnte, so beobachtet man eine ganz wesentliche Bereicherung, und zwar sowohl nach der Zahl der in Vorschlag gebrachten Verfahren, als auch nach der Tiefe der erfaßbaren Stoffmenge. Man kann dieses Fortschreiten kurz kennzeichnen durch die Entwicklung der physikalischen Methoden und derjenigen der Mikroanalyse.

Die klassische Analyse verdankt ihre Entstehung im wesentlichen der Erforschung der chemischen Elemente und der stöchiometrischen Gesetze der chemischen Verbindungen. Sie ist somit gegründet auf die Methoden dieser Forschung und daher vorwiegend makrochemisch orientiert. Die Waage und das Gasvolumeter waren und sind heute noch die wichtigsten Instrumente für ihre Messungen, und mit ihrer Hilfe wurden die gravimetrischen Methoden der chemischen Analyse entwickelt. Sie erhielt eine ganz wesentliche Bereicherung durch die Einbeziehung der exakten Messung wäßriger Lösungen, also die Maßanalyse.

Mit dieser aber trat an den Analytiker die Frage der exakten Bestimmung des Endpunktes der zur Aussage dienenden chemischen Reaktion. Zu der Messung der abgeschiedenen oder umgesetzten Stoffmenge kam eine zweite, nämlich die der Konzentration des beim chemischen Umsatz nicht erfaßten Bestandteils. Äußerlich kennzeichnet sich dies durch die Bezeichnung der Titrationen als colorimetrische, elektrometrische, konduktometrische u. a. Der Wert dieser als Indikation dienenden Größen ist aber bedingt durch die Exaktheit, mit der sie, die Farbe, das Potential u. a., von der Konzentration abhängig sind und gemessen werden können. Da sie vielfach genügt, können diese Messungen zur Konzentrationsbestimmung selbst verwendet werden.

Die so entwickelten physikalischen Verfahren, die notwendigerweise Standardverfahren sind, setzen die exakte Gehaltsbestimmung

[1] Der Herausgeber hat die vorliegende Darlegung auf besonderen Wunsch des Verfassers aufgenommen. Für sie trägt der Verfasser alle Verantwortung. Es ist sein Wunsch, eine Diskussion über seine Anschauungen einzuleiten.

der zum Vergleich herangezogenen Standards voraus, die wiederum nur auf gravimetrischem Wege möglich ist. Zu den so gekennzeichneten Methoden gehören diejenigen der Colorimetrie, der Nephelometrie, der Konduktometrie, der Radiometrie, der Polarographie und der Spektrographie, um hier nur die wichtigsten zu erwähnen.

Die Feinheit der Messungen dieser Verfahren gestattet den Nachweis und die Bestimmung von Stoffmengen, die wesentlich unter denjenigen liegen, die mit der Waage und selbst der Mikrowaage zu erfassen sind, und hat zur Entwicklung eines Zweiges der Mikroanalyse geführt. Aber auch auf rein chemischem Wege, und zwar vornehmlich durch die Anwendung organischer Reagenzien, gelingt es, immer feinere Nachweise zu führen und kleinere Mengen zu messen, so daß auf diesem Wege ein zweiter, weit entwickelter Zweig der Mikroanalyse entstanden ist.

Eine solche Ausweitung und Vertiefung der analytischen Methoden kann aber nicht ohne Rückwirkung auf die Grundlagen und die Bewertung der Analyse bleiben, und es müssen diese einer Revision unterzogen werden.

Die Erweiterung.

Wohl den stärksten Anstoß zur Erweiterung der Grundlagen geben die spektralanalytischen Methoden. Hier werden durch die Flamme, den Bogen und den Funken die zu bestimmenden Elemente verdampft, und es bringt dieser Vorgang den festen Stoff nicht nur zur Verteilung in den größeren Raum der Flamme, des Bogens oder Funkens, sondern es findet zugleich auch eine Anregung statt, die bis in das Innere des Atoms vordringt und es in den angeregten oder ionisierten Zustand versetzt. Dieser Anregung folgt unmittelbar die Rückkehr in den normalen, molekularen Zustand, nun aber in feiner Verteilung als Rauch oder Nebel. Gleichzeitig verbindet sich damit eine Emission der zur Verdampfung aufgewendeten Energie, die, als Licht spektral verteilt, beobachtet und gemessen werden kann.

Hier dient also zur quantitativen Aussage ein Vorgang, dessen chemische Seite nur in zweiter Linie interessiert. Ihre Produkte sind zwar beobachtbar, aber ihre Menge ist gegenüber der emittierten Energie so gering, daß es eher verlohnt, diese zu messen als jene. Die spektralen Methoden sind ausgesprochene Mikromethoden. Im entgegengesetzten Falle, also bei einem der vielen zur Makroanalyse dienenden chemischen Vorgänge, mißt man auch nicht etwa die auftretende Wärmezu- oder abnahme, sondern die ausgeschiedene Stoffmenge. Es wird also die mit jedem Vorgang verbundene stoffliche und energetische Umsetzung an demjenigen der beiden Faktoren gemessen, der am leichtesten und sichersten zu erfassen ist.

Das Gemeinsame des physikalischen und des chemischen Vorganges ist somit die Anregung des ursprünglich inaktiven Stoffes. Chemisch

erfolgt diese Aktivierung nicht nur durch den Lösungsprozeß, die Verteilung des festen Stoffes auf den größeren Raum einer wäßrigen Lösung und damit seine Ionisierung, sondern auch durch Steigerung der Wertigkeit seiner Bestandteile vermittels Oxydation und Reduktion. Es läßt sich der elementare Schwefel sowohl zum S'' des H_2S als auch zum $S^{:::}$ des SO_3 anregen, und es dienen bekanntlich diese verschiedenen Wertigkeitsstufen bei den titrimetrischen Methoden zur quantitativen Aussage. Zum Unterschied vom angeregten Zustand durch den elektrischen Funken aber ist derjenige der von Wassermolekülen umhüllten, im Wasser verteilten Ionen außerordentlich beständig, und es ist dieser Zustand nur dann schnell zu beheben, wenn andere Ionen mit entgegengesetzter Ladung in ihre Nähe kommen. Der entstehende Niederschlag tritt ebenfalls zunächst in feinster Verteilung auf, schließt sich aber allmählich zu gröberen, krystallinen Gebilden zusammen und wird damit der Sammlung und Wägung zugänglich.

Mit der Einbeziehung physikalischer Vorgänge zur analytischen Aussage erweitert sich also nicht nur das Arbeitsfeld des Analytikers, sondern es wird auf eine breitere Grundlage gestellt. Es verliert zwar die chemische Analyse den Charakter der Einzigartigkeit und Einmaligkeit, aber sie wird deshalb niemals entbehrlich sein, da ja die physikalischen Methoden als Standardmethoden auf die Gravimetrie angewiesen bleiben, solange sie eben Auskunft über die mengenmäßige Zusammensetzung eines Stoffes geben sollen.

Die Vertiefung.

Eine Vertiefung der Grundlagen der analytischen Chemie folgt aus den mikroanalytischen Methoden und ihrer Anwendung. Man behandelt die Möglichkeiten des Nachweises und der Bestimmung kleinster Mengen gern als ein besonderes Betätigungsfeld der Analyse und trennt so die Mikroanalyse von der älteren Makroanalyse. Die Probleme der letzteren werden im allgemeinen als abgeschlossen betrachtet. Wenn man z. B. aus einer bekannten Lösung reinen Natriumchlorids Chlor-Ionen zu fällen hat, so ist das Ergebnis durch Fällen als Silberchlorid im voraus gegeben. Wird es nicht erreicht, so werden eben Fehler gemacht, die entweder in der Ausführung oder in der Methode oder in beiden liegen. Durch sorgfältige Berücksichtigung aller das Ergebnis beeinflussenden Faktoren kann man zu dem methodischen Fehler gelangen und die Genauigkeit der Methode in Prozenten der nicht erfaßten Menge zum Ausdruck bringen. Das Verfahren stützt sich auf die stöchiometrischen Gesetze und die Atomgewichtsbestimmungen.

In diese Anschauungen bringen die mikroanalytischen Methoden einen scheinbar neuen Begriff, nämlich den von Grenzwerten, und zwar in der Erfassungsgrenze und der Grenzkonzentration. Beide bezeichnen einen für die Empfindlichkeit des Vorganges charakteristischen Wert.

Mit ihnen kommt jedoch, wie angedeutet, kein an sich neuer Begriff in die Arbeitsweise, doch wird durch sie die Empfindlichkeit und die Vollständigkeit einer Reaktion mehr als bisher in den Vordergrund des Interesses gerückt. Es geschieht dies um so mehr als auch praktische Belange dies fordern. Die üblichen Erkennungsreaktionen und mit ihnen der übliche Trennungsgang sind ja im Grunde genommen eine Wiederholung der Entdeckung der Elemente. Sie werden mit jedem Nachweis gewissermaßen von neuem entdeckt und ihr Vorhandensein wird von neuem bestätigt. Die Untersuchung über die Verteilung der Elemente bis zu den kleinsten Mengen, namentlich in der Erdkruste, haben aber gezeigt, daß diese Verteilung eine universelle ist und daß sie zu einem Grenzwert führt. Es sind nicht nur alle Elemente in allen Mineralien vorhanden, sondern es gibt für jedes eine Grenzkonzentration, nach Ida Noddack und W. Noddack eine Allgegenwartskonzentration, mit der sie in den Mineralien allenthalben vorkommen. Es kann somit keine Mineralanalyse, auch nicht die exakteste, genau zu 100% Gesamtbestandteilen führen, sondern bestenfalls bis zur Allgegenwartskonzentration der einzelnen Bestandteile.

Daraus aber ergeben sich zwei ganz fundamentale Forderungen an die qualitative und die quantitative Aussage chemischer Analysen. Erstens ist es bei qualitativen Analysen nicht angängig, nur die gewissermaßen wiederentdeckten Elemente aufzuzählen, sondern es ist notwendig anzugeben, bis zu welchen Konzentrationsstufen herab die Prüfung durchgeführt worden ist. Der Analytiker muß sich also in jedem einzelnen Falle darüber klar sein, wie weit seine Nachweismöglichkeiten gehen. Zweitens folgt daraus für die quantitative Aussage, daß auch sie sich darüber Klarheit verschaffen muß, bis zu welchen Konzentrationsstufen ihre Methoden in jedem einzelnen Falle führen.

Mit dem Augenblick, in dem erkannt worden ist, daß keine, selbst nicht die exakteste Analyse, zu einem 100%igen Ergebnis führen kann, darf sich die Bewertung der Methoden nicht mehr auf die Genauigkeit stützen. Es muß ihr ein ganz anderer Maßstab zugrunde gelegt werden und dieser ist durch den Grenzbegriff gegeben. Es gibt für jeden analytisch verwerteten Vorgang eine bestimmte Leistung, über die hinaus er nicht zu reichen vermag, und diese Leistung ist, wie jede andere Leistung, gegeben durch zwei Faktoren, nämlich einmal durch die erfaßte absolute Menge und zum anderen durch das Konzentrationsgefälle, die Anreicherung, die mit ihr verbunden ist[1]).

Verfolgt man einen analytischen Vorgang, etwa denjenigen einer oxydimetrischen Titration mit elektrometrischer Anzeige oder etwa eine elektroanalytische Fällung an der Konzentrations- bzw. Potential-

[1]) A. Schleicher, diese Ztschrft. **105**, 385 (1936).

änderung, so wird man erkennen, daß der Verlauf dem Kurvenbild der Abb. 3 im Prinzip stets folgt. Im Anfang des Vorganges ist die Potentialänderung nur gering, um in dem Maß, in dem sich die chemische Reaktion ihrem Ende nähert, immer stärker zu werden. Bei der Titration liegt der Endpunkt beim Maximum des Differenzenquotienten, bei der Fällung im Augenblick des starken Spannungsanstiegs bzw. beim Übergang zu einem anderen Abscheidungsvorgang. Die analytisch nutzbare Leistung setzt sich zusammen aus der erfaßten Stoffmenge und dem Logarithmus des Konzentrationsgefälles, der Anreicherung. In der Abbildung werden die beiden Komponenten kenntlich an der Abszisse und Ordinate, soweit beide durch die Kurve begrenzt werden. Man wird leicht erkennen, daß das Produkt beider um so größer ist, je größer die Anreicherung, bzw. je tiefer beim Vergleich zweier verschiedener Vorgänge — ausgehend von ein und derselben Ausgangskonzentration — der eine der beiden geführt werden kann. Je tiefer das Maximum des Differenzenquotienten liegt, um so größer ist nicht nur die erfaßte Menge in Gramm, sondern auch das Konzentrationsgefälle bzw. sein Logarithmus. Beispiele hierfür sind in einer früheren Arbeit[1]) gegeben worden.

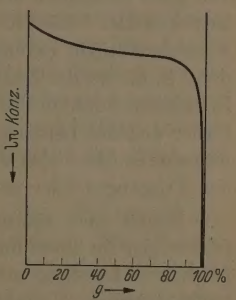

Abb. 3.

Man sieht aus ihnen aber auch, daß bei der Verwendung einer besonders empfindlichen Reaktion der absolute Wert in Gramm je Zehnerpotenz der Konzentration nur um Bruchteile, diese aber um ganze Einheiten wächst. Es drückt somit die analytische Leistung den Wert einer Reaktion weit prägnanter aus als der bisher übliche Begriff der Genauigkeit. Diese berücksichtigt nur die eine Komponente der Leistung, und zwar die durch die Abszisse ausgedrückte Menge, und sie macht außerdem nur eine negative Aussage, nämlich über den Betrag, der zum vermeintlichen Ende von 100% fehlt. Demgegenüber bewertet die analytische Leistung das positiv Erreichte. Auch bei mechanisch oder elektrisch geleisteter Arbeit begnügt man sich nicht mit der Angabe einer Größe, etwa der Anzahl Ampère oder Kilogramm, sondern gibt stets auch das Gefälle mit an.

Weitere Bewertungen.

a) Nach der Menge.

Die Praxis der analytischen Arbeit zeigt weiterhin, daß die Genauigkeit einer analytisch verwerteten Reaktion nicht ausreicht, um ihre Brauchbarkeit zum Ausdruck zu bringen. So läßt sich z. B. eine mikro-

[1]) A. Schleicher, diese Ztschrft. 111, 3 (1937/38).

analytisch verwertete Reaktion nicht immer zugleich auch makroanalytisch verwenden und umgekehrt. An der Genauigkeit läßt sich jedoch der Unterschied beider nicht erkennen, wohl aber an der Leistung. Man wird die Gramm-Anreicherung zur Kennzeichnung der Makro- und die Milligramm-Anreicherung zu derjenigen der Mikromethoden verwenden können und voneinander unterscheiden, wie das Watt vom Kilowatt.

b) Nach der Zeit.

Der zweite praktisch wichtige Faktor bei analytischen Methoden ist derjenige der Zeit. Überblickt man die Entwicklung, so wie sie eingangs kurz skizziert worden ist, so wird man unschwer erkennen, daß sie in Richtung auf Vereinfachung der Verfahren und damit auf die Dauer der Bestimmung vor sich gegangen ist. Beim Übergang von den gravimetrischen zu den volumetrischen Methoden steckt der Zeitgewinn vor allen Dingen in der Umgehung der Isolierung des zu bestimmenden Bestandteils. Die Kennzeichnung nach der Genauigkeit läßt diesen Fortschritt nicht erkennen. Anders dagegen diejenige nach der Leistung, denn in ihr ist der Zeitbegriff bereits enthalten, da sie die Arbeit in der Zeiteinheit darstellt. Streng genommen also hätte in allen Fällen, in denen bisher von der Leistung gesprochen wurde, die „Arbeit" genannt werden müssen; es hätte also stets heißen müssen: die analytisch nutzbare Arbeit des Vorganges oder der Reaktion.

Behält man nunmehr diese Unterscheidung bei, so wird ein Verfahren, das im einen Fall mehr Zeit erfordert als im anderen, als dasjenige geringerer Leistung anzusprechen sein. In diesem Sinne sind also die titrimetrischen Verfahren leistungsfähiger als die gravimetrischen; es werden bei jenen die Unterschiede der Dauer im wesentlichen durch den Reaktionsablauf bedingt, und es gehören ja auch die Mittel zur Überwindung der Reaktionswiderstände durch Temperaturerhöhung, Kürzung des Diffusionsweges, Verwendung von Katalysatoren, Erzeugung von Krystallkeimen u. a. m. zu den viel verwendeten Maßnahmen des Analytikers.

Die analytisch geleistete Arbeit ist also: $A = g.a$ und die analytisch nutzbare Leistung: $L = \frac{g.a}{t}$, worin A die Arbeit, L die Leistung, g die Anzahl Gramm bzw. Milligramm, t die Zeit in Sekunden und a die Anreicherung, den natürlichen Logarithmus des Konzentrationsgefälles, bezeichnen.

Das Gesetz der chemischen Reaktion. Außer den hier angedeuteten Widerständen der Reaktionen gibt es aber auch einen weiteren, der durch die Reaktion selbst entsteht. Bei Fällungen beispielsweise tritt infolge des Lösungsdruckes des gefällten Salzes eine Gegenwirkung gegen den osmotischen Druck der Fällung selbst auf, und zwar wächst dieser

um so mehr, je mehr sich die Reaktion ihrem Ende nähert und je größer das Löslichkeitsprodukt des gefällten Salzes ist. Je größer also dieses ist, um so stärker ist die gegen die Anreicherung gerichtete Kraft. Man kann also von einem Widerstand sprechen. Je größer dieser Widerstand ist, um so kleiner ist die Anreicherung, das Konzentrationsgefälle vom Beginn bis zum Ende der Reaktion. Je größer der Widerstand ist, um so kleiner ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt. Somit ist bei Reaktionen mit kleinen Löslichkeitsprodukten nicht nur die Anreicherung sehr groß, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt. Das erstere gilt z. B. für die Fällung des Bleis als Sulfid, das letztere für diejenige als Chlorid, während die Fällung als Sulfat in ihren Werten zwischen beiden stehen wird. Die Verhältnisse sind also sehr ähnlich denjenigen des elektrischen Stromes, bei dem bei geringem Widerstand die Stromstärke groß und das Spannungsgefälle ebenfalls groß ist und umgekehrt. Die Stromstärke entspricht hier der Reaktionsgeschwindigkeit, da diese die in der Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge, jene die Anzahl Coulomb je Sekunde darstellt. Setzt man zur präziseren Fassung für die Reaktionsgeschwindigkeit das Symbol s, für den Widerstand w, so gilt in Analogie zum Ohmschen Gesetz: $s.w = a$, d. h. das Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionswiderstand ist gleich der Anreicherung (Gesetz der chemischen Reaktion).

Man kann aber auch die Anreicherung als die Triebkraft der Reaktion, als die Änderung der freien, aufgewendeten Energie betrachten und diese wie C. L. Berthollet und W. Nernst gleichsetzen dem Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionswiderstand.

Setzt man zum Präzisieren der Verhältnisse $s = g/t$ in obige Formel für die Leistung ein, so folgt: $L = s.a = \frac{a^2}{w} = s^2.w$. Hier also enthält der Ausdruck für die Leistung den Zeitfaktor in der Gestalt von s und eine für das Reaktionsprodukt charakteristische Größe in Gestalt von w.

Der letzte Schritt in Richtung auf die Vereinfachung der analytischen Methoden und auf die Kürzung ihres Zeitbedarfs ist von den physikalischen Methoden gemacht worden; sie umgehen nunmehr auch die Reaktion oder den physikalischen Vorgang, ja sie vermeiden beide peinlich. Inwieweit aber durch sie ein Zeitgewinn erzielt wird, läßt sich nicht allgemein feststellen, sondern ist von Fall zu Fall zu diskutieren. Dagegen soll hier der spektralanalytischen Methoden gedacht werden, da sie ja durch besondere Kürze ausgezeichnet sind. Der Grund hierfür liegt zweifellos in dem hohen Energieeinsatz, der diese Methoden von den chemischen unterscheidet und in der Unbeständigkeit der angeregten und ionisierten

Atome im Gegensatz zu der Beständigkeit der von Wassermolekülen umhüllten Ionen in wäßrigen Lösungen.

Die Anwendung des Begriffes der Leistung auf diese Methoden ist einstweilen noch nicht möglich, da die Vorgänge noch zu wenig erforscht sind, und zwar insbesondere nicht mit Rücksicht auf die stofflichen Veränderungen.

c) Nach der Einsatzfähigkeit.

Eine bisher nur wenig diskutierte Eigenschaft analytisch verwendeter Reaktionen ist ihre Einsatzfähigkeit. Unter dieser ist das Maß an Leistung zu verstehen, mit dem eine solche auch in Gegenwart dritter und weiterer fremder Stoffe zu Ende verläuft. Man kann sie unterscheiden nach einer mittelbaren und einer unmittelbaren und wird von der letzteren sprechen, wenn andere Stoffe den Ablauf gar nicht oder doch nur verschwindend wenig hemmen, von ersterer, wenn sie mit in die Reaktion eingehen, so daß die Reaktion erst nach Abscheidung der störenden Bestandteile eingesetzt werden kann.

Der Weg des geringsten Widerstandes. Diese Überlegungen sind vor allen Dingen für die Trennungen wichtig. Bekanntlich sind sie bedingt durch die Unterschiede der Löslichkeitsprodukte — um im Beispiel nur bei den Fällungsreaktionen zu bleiben — und das Konzentrationsverhältnis der beiden in Frage kommenden Bestandteile. Die verbleibende Menge des erstausfallenden ist um so kleiner, je größer der Quotient der Löslichkeitsprodukte und je kleiner die Konzentration des zweiten ist. Liegen also die Werte der Konstanten nahe beieinander und ist die Menge des zweiten relativ groß, so setzt schon weit vor Ablauf der ersten Reaktion die zweite ein, es erfolgt eine sogenannte gleichzeitige Fällung. Mit dem Wachsen des Widerstandes der ersten Reaktion wächst die Einsatzmöglichkeit für die zweite, und es beginnt diese, bevor die erste zu Ende gelaufen ist. Die Reaktionen suchen den Weg des geringsten Widerstandes, und der ist hier durch den Anfang der zweiten gegeben. Liegen dagegen die Werte der Konstanten weit auseinander und ist die Konzentration des zweiten Bestandteiles relativ gering, so ist auch die Möglichkeit einer mechanischen Trennung vorhanden.

Die Einsatzfähigkeit ist also bedingt durch die Natur und die Menge anwesender weiterer Bestandteile, und sie wird um so größer sein, je mehr von diesen Bestandteilen von ihr erfaßt werden können und je weniger dabei der Ablauf der einzelnen Reaktionen gehemmt wird. Die Untersuchung solcher Reaktionen ist in den letzten Jahren wenig gefördert worden, dagegen ist man sehr bestrebt, durch die Auffindung spezifischer Reaktionen die einzelnen Elemente auch im Gemisch zu erfassen. Der so entstehenden Fülle von Reagenzien stehen wiederum die spektralanalytischen Methoden gegenüber, die durch einen einzigen, allerdings mit hohem Anfangspotential einsetzenden Vorgang eine von den

chemischen Methoden bisher noch nicht erreichte Einsatzfähigkeit besitzen.

Schlußwort.

Wenn, wie eingangs betont, die bisherige Behandlung analytischer Methoden derjenigen Forschung entsprach, die zur Entdeckung der Elemente und zur Erkenntnis der stöchiometrischen Gesetze führte, so wird ihre zukünftige Behandlung nach der Frage der Verteilung der Elemente auf der Erde auszurichten sein. Auch hierbei wieder wird der Analytiker den Fußstapfen der Forscher zu folgen haben. Das klassische Zeitalter der analytischen Chemie, an dessen Ende wir heute stehen, hat als Forschungsstätten bzw. -gremien die Institute zur Atomgewichtsbestimmung und die Atomgewichtskommissionen gebracht. Das moderne Zeitalter der Analyse wird die Werte der Allgegenwartskonzentrationen und die Bestmethoden nach der Arbeit, nach der Leistung bzw. der Zeit und dem Widerstand und nach der Einsatzfähigkeit festzulegen haben.

Zusammenfassung.

1. Die Möglichkeiten der analytischen Aussagen haben durch das Hinzutreten der spektralanalytischen Methoden eine wesentliche Erweiterung erfahren.

2. Die Erkenntnis von der Allgegenwart der Elemente zwingt zu einer Erweiterung der Bewertung analytischer Reaktionen und Vorgänge, und zwar in Richtung auf die jeweils erreichten Konzentrationen.

3. An Stelle der Bewertung nach der Genauigkeit hat diejenige nach der Arbeit, der Leistung und der Einsatzfähigkeit zu treten. Die Arbeit ist gegeben durch die Gleichung: $A = g.a$, die Leistung durch $L = \frac{g.a}{t} = s.a = \frac{a^2}{w} = s^2.w$. Diese Formeln sind verbunden durch das im nächsten Absatz aufgestellte Gesetz.

4. Gesetz der chemischen Reaktion. Es regelt die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, -widerstand und der Anreicherung und lautet: $s.w = a$.

5. Die Einsatzfähigkeit ist bedingt durch die Natur und Menge weiterer Bestandteile und wird gemessen an der Zahl der erfaßten Bestandteile und der analytischen Leistung in jedem einzelnen Falle. Sie bedingt die Möglichkeiten der Trennung bzw. der Bestimmung mehrerer Bestandteile nebeneinander auf dem Wege des geringsten Widerstandes, und sie ist um so größer, je größer das Anfangspotential der einsetzenden Energie ist.

6. Die Bestimmung der Allgegenwartskonzentrationen und der Bestmethoden nach Arbeit, Leistung und Einsatzfähigkeit sind die Aufgaben der zukünftigen analytischen Forschung.

Über die Bestimmung von Jodid in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid.

Von

Ernst Müller und Walter Stumpf.

[Eingegangen am 16. September 1939.]

Bei der Ermittlung des Jodidgehalts eines Mineralwassers, das sehr viel Chlorid enthielt (Molverhältnis 100000:1), fanden wir nach der üblichen Bestimmungsweise (Oxydation mit Natriumnitrit und Salzsäure) keine übereinstimmenden Werte. Das Wasser enthielt im Kilogramm neben zusammen etwa 80 *g* Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid nur etwa 1 *mg* Jod-Ion. Vorversuche zeigten, daß bei der Oxydation so geringer Mengen Jod-Ion zu Jod und beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff durch die hohe Konzentration an Fremdsalzen, durch zu große Mengen Nitrit und Säure und durch den Grad der Verdünnung Störungen auftreten können. Vor allem fiel auf, daß bei der Oxydation mit Nitrit der Schwefelkohlenstoff nicht immer violett, sondern je nach dem Überschuß an Natriumnitrit mehr oder weniger bräunlich gefärbt erschien und weniger Jod ergab, als berechnet war, ein Befund, auf den schon H. Rose[1]) hinwies.

Wir stellten nun die nachstehend beschriebenen Versuche an:

Schüttelt man eine violette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit überschüssiger Natriumnitrit-Lösung und etwas 2 n-Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst orange und wird schließlich völlig entfärbt. Nimmt man jedoch statt 2 n-Salzsäure 2 n-Essigsäure, so bleibt die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffs unverändert.

Die violette Farbe ist auch beim Schütteln mit 2 n-Salzsäure und 3%igem Wasserstoffperoxyd beständig. Wir versuchten daher, mit Wasserstoffperoxyd und verdünnter Salzsäure das Jodid zu Jod zu oxydieren und es mit Schwefelkohlenstoff auszuschütteln. Auf colorimetrischem Weg sollte dann seine Menge ermittelt werden.

1 Liter destilliertes Wasser, dem 0,0005230 *g* Kaliumjodid zugefügt worden waren, wurde mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, mit 5 *ccm* 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt, einmal mit 10 *ccm* und dann dreimal mit je 5 *ccm* Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde auf 50 *ccm* aufgefüllt. Sie wurde mit einer entsprechend bereiteten, die doppelte Menge Kaliumjodid enthaltenden Lösung im Colorimeter verglichen. Dabei ergab sich Farbengleichheit bei 43,9 *mm*, 44,1 *mm* und 45,5 *mm* Schichtdicke der verdünnteren Lösung, anstatt bei 40,0 *mm*, also ein Fehler von 10%.

[1]) H. Rose und R. Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., II, S. 628 (1871).

Bei dem Versuch, auf diese Art das Jodid in dem stark kochsalzhaltigen Mineralwasser zu bestimmen, blieb der Schwefelkohlenstoff gänzlich ungefärbt. Die Ursache hierfür war zweifellos in der hohen Natriumchlorid-Konzentration zu suchen. Daß diese Vermutung zutrifft, ergibt sich aus den folgenden Versuchen:

Gibt man zu 10 *ccm* gesättigter Natriumchloridlösung 10 Tropfen einer im Liter 0,005230 *g* Kaliumjodid enthaltenden Lösung, 2 Tropfen konz. Salzsäure und 2 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd und schüttelt mit 0,5 *ccm* Schwefelkohlenstoff durch, so wird der Schwefelkohlenstoff selbst bei langem Schütteln kaum gefärbt. Nach 12stündigem Stehen ist er wieder völlig farblos. Führt man den Versuch statt mit Kochsalzlösung mit destilliertem Wasser aus, so färbt sich der Schwefelkohlenstoff bei den gleichen Mengen Jodid, Säure und Wasserstoffperoxyd sofort deutlich violett.

Diese Versuche zeigen, daß die hohe Konzentration an Kochsalz die Oxydation von Jodid zu Jod stört.

Wir versuchten nun, das Jod durch Destillation überzutreiben, um es dann maßanalytisch zu bestimmen. In Wasserproben von ähnlicher Zusammensetzung wie das zu analysierende Wasser wurde das vorher zugesetzte Jodid durch Oxydationsmittel oxydiert und dann destilliert. Als Oxydationsmittel wurde primäres Kaliumarsenat, ferner Wasserstoffperoxyd in wechselnder Menge und bei verschiedenem Säurezusatz angewendet. Die Ergebnisse waren sämtlich unbrauchbar, weil stets auch Chlor-Ion zu Chlor oxydiert wurde.

Die beiden sehr guten Verfahren von S. W. Gorbatscheff und I. A. Kassatkina[1]) und von B. A. Skopintzew[2]) haben wir nicht angewendet, da das eine für so kleine Konzentrationen nicht ausgearbeitet war, wie sie für uns in Betracht kamen, und bei dem andern in alkalischer Lösung gearbeitet wird, was bei der Zusammensetzung unseres Wassers — hoher Erdalkali- und Bicarbonatgehalt — Störungen befürchten ließ.

Es war auch nicht möglich, das Jod durch Umsetzung mit Acid in Gegenwart von Thiosulfat und Messung des entstehenden Stickstoffs zu bestimmen, da nur 0,002 *ccm* Stickstoff zu erwarten waren, diese Menge sich aber schon in 0,1 *ccm* Wasser löst.

Wir versuchten daher, die Bedingungen für die Oxydation des Jodids durch Nitrit und Säure zu Jod genau zu ermitteln und eine möglichst rasch zum Ziel führende Bestimmungsweise zu finden. Je mehr Kochsalz man zu einer etwas Kaliumjodid enthaltenden Lösung gibt, um so schwächer ist bei der Oxydation mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung die Farbe des Schwefelkohlenstoffs, der zum Ausschütteln des Jods ver-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **191**, 104 (1930); vgl. diese Ztschrft. **86**, 324 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **92**, 175 (1933).

wendet wird. Arbeitet man zu langsam, oder nimmt man Chloroform zum Ausschütteln, so tritt eine kaum wahrnehmbare oder überhaupt keine Färbung auf.

Wir fanden, daß die Oxydation mit sehr wenig Nitrit und wenig Salzsäure wiederholbare Werte liefert. Es ist dabei nicht alles Jod erfaßbar, aber man kann einen Faktor bestimmen, der beim Vervielfachen mit dem gefundenen Jodwert den wahren Jodgehalt mit hinreichender Genauigkeit ergibt. Dabei ist zu beachten, daß man möglichst wenig Nitrit benutzt, auch wenig Säure anwendet und rasch und gleichmäßig arbeitet. Die Schwefelkohlenstofflösung muß stets mit Wasser bedeckt sein, und zwar auch beim Auswaschen, da sonst Jod verloren geht. Chloroform darf nicht benutzt werden, da es Stickoxyde löst und dadurch beim Titrieren zu Fehlern führt.

0,523 *mg* Kaliumjodid, in 20 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* einer Lösung von 0,35 *g* Natriumnitrit in 100 *ccm* Wasser (das 10fache der berechneten Menge) und 1 Tropfen 2 n-Salzsäure oxydiert, ergeben so viel in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod, daß von einer 0,005 n-Natriumthiosulfat-Lösung in 4 Versuchen 0,545, 0,590, 0,600 und 0,600 *ccm* verbraucht wurden (1 Tropfen mit 0,030 *ccm* angenommen). Verdünnte man die Lösung statt auf 20 *ccm* auf 50 *ccm*, so trat erst dann eine Färbung auf, wenn man weitere 5 *ccm* Natriumnitrit-Lösung und 5 Tropfen 2 n-Salzsäure zugab. Wir arbeiteten also an der Grenze der Erfaßbarkeit so geringer Jodmengen. Der Verbrauch an Thiosulfat-Lösung betrug beim letzten Versuch 0,575 *ccm*.

Eine Lösung aus 58 *g* Natriumchlorid, 4 *g* Kaliumchlorid, 18 *g* Calciumchlorid und 920 *ccm* Wasser, die der zu untersuchenden Wasserprobe entsprach, wurde mit 1 *ccm* Kaliumjodid-Lösung, die 0,523 *mg* Kaliumjodid enthielt, 2,5 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* Schwefelkohlenstoff versetzt und mit 10%iger Natriumnitrit-Lösung durchgeschüttelt. 5 *ccm* 10%iger Natriumnitrit-Lösung waren zur Oxydation nötig. Weiterer Zusatz von Nitrit gab keine stärkere Färbung mehr und führte nach nochmaliger Zugabe von 5 *ccm* Nitritlösung zu einer bräunlichen Färbung. Auch wenn man weitere Säure zufügte, vertiefte sich die Farbe der Lösung nicht mehr. Es wurde zweimal mit je 5 *ccm* und dann zweimal mit je 3 *ccm* Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Beim letztenmal blieb der Schwefelkohlenstoff völlig ungefärbt. Statt 0,630 *ccm* wurden 0,360, 0,400 und 0,435 *ccm* 0,005 n-Thiosulfat-Lösung (1 Tropfen gleich 0,030 *ccm* gesetzt) verbraucht. Um die erforderliche Menge Thiosulfat zu errechnen, muß man also die gefundenen Werte mit 1,6 vervielfachen.

Die Genauigkeit beträgt etwa 10%. Sie wächst mit dem Jodgehalt. Die Unterschiede bei den einzelnen Titrationen betrugen 1—2 Tropfen Thiosulfat-Lösung.

Auf diese Art bestimmten wir nun den Jodgehalt in dem zu untersuchenden Quellwasser und fanden für 1 *kg* einen Verbrauch von 1,59 und 1,60 *ccm* 0,005 n-Natriumthiosulfat-Lösung, das sind unter Berücksichtigung der Zahl 1,6, 2,55 und 2,56 *ccm* entsprechend 1,72 *mg* Jod ($\pm$0,17 *mg*).

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung kleinster Mengen Jodid neben Bromid und viel Chlorid wird wie folgt verfahren:

1. Feststellung des ungefähren Jodgehalts ohne Benutzung eines Faktors,
2. Bereitung einer Modell-Lösung mit diesem Jodgehalt und Ermittlung des Faktors, und
3. genauere Bestimmung des Jodgehalts mit Hilfe des so gefundenen Faktors.

Störungen durch einen Gehalt des Wassers an Eisen, Mangan oder Brom beobachteten wir nicht. Nur Wasserstoffperoxyd oxydiert sehr langsam und nach sehr langem Schütteln eine geringe Menge Bromid.

Da die Bereitung der Modell-Lösung und die Titration rasch ausführbar sind, halten wir unsere Bestimmungsweise zur Erkennung kleinster Jodidmengen neben viel Bromid und Chlorid allen bisher bekannten Verfahren für überlegen.

Heidelberg, am 15. August 1939.

Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in kohlenstoffhaltigen Bleikonzentraten.

Von

Wilhelm Enning.

[Eingegangen am 25. September 1939.]

Prinzip der Methode.

Beim Lösen des Bleikonzentrates in Salzsäure setzt sich das Bleisulfid in Bleichlorid und Schwefelwasserstoff um. Etwa 10 Minuten langes Kochen in verdünnter Salzsäurelösung bringt alles Bleichlorid in Lösung. Der ungelöste Rückstand besteht aus Kieselsäure und Kohlenstoff. Beim Glühen des Rückstandes verbrennt der Kohlenstoff; aus der Gewichtsverminderung ist der Gehalt an Kohlenstoff zu berechnen.

Ausführung der Bestimmung.

Man behandelt 1 *g* Substanz mit 50 *ccm* Salzsäure (D 1,2) und dampft ein. Der Rückstand wird mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,2) aufgenommen und mit etwa 300 *ccm* destilliertem Wasser 10 Minuten gekocht. Dann

wird durch einen Goochtiegel filtriert. Der Rückstand wird nochmals zurückgespült; dann kocht man mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,2) und 200 *ccm* destilliertem Wasser auf und filtriert wieder. Gewaschen wird mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser (20 *ccm* Salzsäure je Liter). Nachdem der Goochtiegel 2 Stunden bei 110° C getrocknet worden ist, wird er gewogen, bei 900° C geglüht und dann wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergibt den Gehalt an Kohlenstoff.

Über die Bestimmung des Formaldehyds.

II. Mitteilung: Neues Verfahren mit Ammoniak.

Von

Arnaldo Foschini und Mario Talenti[1]).

[Eingegangen am 23. August 1939.]

Wie wir in der I. Mitteilung der vorliegenden Arbeit[2]) schon angedeutet haben, benötigten wir eine Methode, die die Bestimmung des Formaldehydgehaltes mit großer Genauigkeit gestattet; bei dieser Gelegenheit haben wir in der genannten Mitteilung bereits einige Beobachtungen über die allgemein gebräuchliche Wasserstoffperoxydmethode mitgeteilt.

Unsere Arbeit erforderte außerdem eine Methode, die nicht nur genau ist, sondern die auch die analytischen Arbeiten außerhalb des eigentlichen Reaktionsortes durchzuführen erlaubt.

Zu diesem Zweck beschäftigten wir uns mit der Ammoniakmethode, die bekanntlich auf der quantitativen Bildung des Hexamethylentetramins beruht und in ihrer neuesten Ausführung in der direkten oder indirekten Bestimmung des überschüssigen Ammoniaks besteht, wobei man als Indikator Rosolsäure benutzt. Die so ausgeführte Methode ist jedoch nur am Reaktionsort verwendbar, was, wie wir schon andeuteten, für unsere besonderen Zwecke störend ist und auch in anderen ähnlichen Fällen stören kann, und gibt auch außerdem beständig niedrigere Resultate als jene, die man mit anderen Methoden von unzweifelhaftem Werte erhält[2]). Unsere persönliche Erfahrung mit dieser Methode, die wir uns durch sehr zahlreiche vergleichende Bestimmungen, deren Ergebnisse wir hier der Kürze halber nicht wiedergeben wollen, erworben haben, führt uns zu dem Schluß, daß diese letztgenannte Tatsache wahrscheinlich von der Schwierigkeit der genauen Schätzung des Umschlagpunktes der Rosolsäure abhängig ist.

Wir haben zur Beseitigung der beiden obengenannten Übelstände eine Abänderung der Methode ausgearbeitet, die gestattet, die Bestimmung

---

[1]) Aus dem Italienischen übersetzt von Dr. O. Ripl. — [2]) Diese Ztschrft. **117**, 94 (1939).

außerhalb des Reaktionsortes auszuführen, wobei man gleichzeitig zu Werten gelangt, die gute Konstanz zeigen und jenen ähnlich sind, die man mit den besten anderen Methoden erhält, im besonderen mit der schon aufgeführten Wasserstoffperoxydmethode unter Anwendung der in unserer ersten Mitteilung bekanntgegebenen Verbesserungen.

Die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise ist folgende:

In einen Kolben von konischer Form (Erlenmeyerkolben) von 150 *ccm* Inhalt bringt man 8 *ccm* der mit einer Mikrobürette genau abgemessenen Formaldehydlösung; hierauf fügt man 35 *ccm* einer Lösung von 2 n-Ammoniak hinzu, schüttelt etwas um und unterwirft nach einiger Zeit die Flüssigkeit der Destillation unter vermindertem Druck, wobei man das Ammoniak in 15 *ccm* n-Schwefelsäure auffängt.

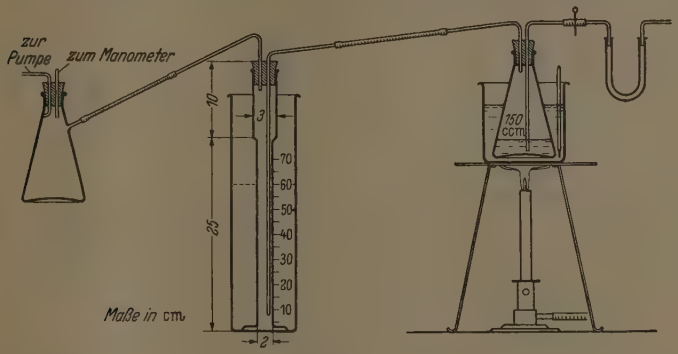

Abb. 4.

Der Apparat besteht, wie aus Abb. 4 hervorgeht, aus dem obengenannten Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung des Stopfens geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr hindurch, das einerseits bis fast auf den Boden des Kolbens in die Flüssigkeit hineinragt und andererseits mit einem mit Natronkalk beschickten U-Rohr verbunden ist. Durch die zweite Bohrung führt ein im spitzen Winkel gebogenes Rohr, das im Innern des Kolbens in der Höhe des Stopfens endigt. Dieses Rohr ist mittels eines geeigneten Gummischlauches mit einem anderen Rohr verbunden, das, durch einen zweiten, doppelt durchbohrten Stopfen führend, bis zum Boden eines graduierten Zylinders reicht, dessen Abmessungen und Form in der Zeichnung angegeben sind und der 15 *ccm* n-Schwefelsäure enthält. Durch die andere Bohrung dieses zweiten Stopfens führt ein spitzwinklig gebogenes Glasrohr, das mittels eines Gummischlauches mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe verbunden ist.

Der Arbeitsvorgang beginnt damit, daß man mit einem Quetschhahn den Gummischlauch zwischen dem zum U-Rohr führenden Glasrohr und dem Kolben verschließt und durch allmähliches Öffnen des Wasserhahnes langsam die Luft aus dem Innern des Apparates absaugt. Wenn man keine weitere Druckverminderung mehr bemerkt, öffnet man den Quetschhahn ein wenig, sodaß ein schwacher Gasstrom durchtritt, der dazu dient, die Entfernung des Ammoniaks zu erleichtern. Man erwärmt dann die Flüssigkeit im Kolben auf dem Wasserbad zum Sieden, was bei einer Temperatur unterhalb 75° eintreten soll. Es empfiehlt sich, das Ansteigen der Temperatur bei Beginn des Erhitzens allmählich vor sich gehen zu lassen, da bei einer bestimmten Temperatur, die bei unseren Versuchsbedingungen um 57° herum liegt, eine rasche Entwicklung von Ammoniak eintritt, die zu gefährlichem Stoßen führen kann. Um die Absorption der aus dem Kolben entwickelten Gase und Dämpfe zu erleichtern, ist es erforderlich, den Zylinder durch Eintauchen in Wasser zu kühlen.

Die Destillation kann als beendet angesehen werden, wenn das Volumen der Flüssigkeit im Zylinder etwa $^2/_3$ des Flüssigkeitsvolumens im Kolben beträgt.

Man unterbricht hierauf die Destillation mit den zur Vermeidung des Zurücksteigens notwendigen Vorsichtsmaßnahmen, vereinigt die im Zylinder enthaltene Flüssigkeit mit den Waschwässern von Zylinder und Zuleitungsrohr und bestimmt die überschüssige freie Schwefelsäure mit n-Natronlauge und Methylorange als Indikator.

Die Differenz zwischen den 15 *ccm* n-Schwefelsäure und der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter n-Natronlauge gibt die Menge des bei der Bildung des Hexamethylentetramins im Überschuß gebliebenen Ammoniaks an.

Die Differenz zwischen der Anzahl Kubikzentimeter n-Ammoniak, die zugesetzt worden ist, und dem gefundenen Überschuß gibt die Menge Ammoniak an, das sich mit dem in den ursprünglichen 8 *ccm* Lösung enthaltenen Formaldehyd verbunden hat.

Die Menge des gebundenen Ammoniaks, in Grammen ausgedrückt, gibt, mit 2,647 multipliziert, die in den 8 *ccm* Lösung enthaltene Menge Formaldehyd an, die man auf Prozente umrechnet.

In der Tabelle (S. 97) sind die Resultate einiger Bestimmungen wiedergegeben, die zum Vergleich mit der Wasserstoffperoxydmethode und der Methode der indirekten Titration des Ammoniaks[1]) durchgeführt worden sind.

[1]) Walter Meyer, Pharm. Ztg. 74, 771 (1929).

Probe	Destillations-methode %	Wasserstoffperoxyd-methode %	Titrier-methode %
1	36,5	36,9	35,9
2	36,7	36,9	35,9
3	36,8	36,9	36,1
4	36,8	36,9	36,2
5	36,5	37,1	35,8
6	36,9	37,1	36,0
Mittel	36,70	36,96	35,98

Wie aus den oben wiedergegebenen Beispielen hervorgeht, ist das Mittel der mit unserer Destillationsmethode erhaltenen Werte deutlich höher als das entsprechende mit der Titriermethode erhaltene Mittel und sehr nahe dem mit der Wasserstoffperoxydmethode gewonnenen Mittelwert. Aber da diese letztere Methode, wie wir in unserer vorhergehenden Mitteilung zu beweisen Gelegenheit hatten, durchweg etwas höhere als die wirklichen Werte liefert, dürfen wir mit Recht folgern, daß die Mittelwerte der mit unserem Verfahren durchgeführten Bestimmungen der Wirklichkeit noch näher kommen als die auf andere Weise erhaltenen.

Zusammenfassung.

Die Verfasser geben ein neues Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes von Formaldehydlösungen an, das sich auf die bekannte Reaktion der Bildung von Hexamethylentetramin gründet.

Dieses Verfahren ist durch die Destillation des überschüssigen Ammoniaks unter vermindertem Druck gekennzeichnet und bietet folgende Vorteile:

1. Es erlaubt die Bestimmung des Formaldehyds außerhalb des Ortes, an dem die Reaktionen vor sich gehen, was nützlich und in einigen Fällen geradezu erforderlich sein kann;

2. Die damit erhaltenen Resultate zeigen eine beachtenswerte Konstanz und die Verfasser halten sie für der Wirklichkeit näherkommend als die mit anderen Verfahren erhaltenen Werte.

Rom, Hygienisches Institut der königlichen Universität, Juli 1939.

Zum Nachweis von Cadmium und Magnesium.

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 29. September 1939.]

Cadmium.

Gibt man zu 1 Tropfen einer Cadmiumsalzlösung etwas Sodalösung und darauf eine bestimmte Menge einer Lösung von Diazoaminobenzol in Aceton, so bildet sich eine orangerote Trübung oder Fällung, die, mit etwas Chloroform ausgeschüttelt, von diesem mit (anfangs leuchtend) orangeroter bis roter Färbung aufgenommen wird. Die Mehrzahl der übrigen Kationen gibt hierbei nur eine gelbe Trübung oder Fällung, die das Chloroform nur gelb anfärbt. Da die Reaktion ziemlich empfindlich ist, kann sie zum Nachweis von Cadmium Verwendung finden.

Ausführung der Reaktion.

Zu 1 Tropfen der zu prüfenden neutralen (von Kupfer und Ammonium freien) Lösung gibt man 0,5 *ccm* Sodalösung [15 *g* Natriumcarbonat ($Na_2CO_3 . 2\,H_2O$), gelöst in Wasser zu 100 *ccm*], 0,25 *ccm* Reagenslösung (0,5 *g* Diazoaminobenzol, gelöst in Aceton zu 100 *ccm*; aufbewahrt in brauner Tropfflasche hält sich das Reagens gut; 0,25 *ccm* Reagenslösung bildeten 8 Tropfen) und einige Tropfen Chloroform und schüttelt um. 0,2 γ Cadmium geben noch eine orangerötliche Färbung des Chloroformtropfens.

Verhalten anderer Kationen und Nachweis von Cadmium neben diesen.

Kupfer gibt eine grünliche Färbung, die von Chloroform mit grünlicher Farbe aufgenommen wird. Silber gibt eine bräunlichgelbe Trübung der Chloroformschicht. Beide Kationen stören. Desgleichen stören mit Sodalösung gefärbte Niederschläge oder reichliche Mengen von Kationen, die farblose Niederschläge geben, ferner Ammoniumsalze. Die gleiche Reaktion wie Cadmium geben mit dem Reagens KobaltII und Nickel. Während die KobaltII-Reaktion nach Zugabe der Reagenzien durch längeres Umschütteln der Lösung zum Verschwinden gebracht werden kann, wobei die rötliche Färbung der Chloroformschicht in eine bräunliche übergeht, bleibt die Nickelreaktion bestehen. Auf diese Weise kann der Nachweis von Cadmium neben Kobalt (auch von Nickel neben Kobalt) geführt werden, dagegen von Cadmium neben Nickel nur dann, wenn von letzterem nur geringe Mengen vorliegen, indem nach Zugabe der Reagenzien durch etwas festes Dimethylglyoxim das Nickel-Ion aus der Chloroformschicht ausgefällt wird und die noch vorhandene Orangerotfärbung die Gegenwart von Cadmium anzeigt. Auf diese Weise lassen

sich noch 3 γ Cadmium neben der etwa zehnfachen Menge Nickel nachweisen. Die Empfindlichkeit der Reaktion für Nickel beträgt 0,05 γ Nickel in 1 Tropfen Lösung.

Die Nachweisbarkeit von Cadmium mittels dieses Reagenses neben einer Reihe anderer Kationen ist aus der nachstehenden Zusammenstellung, die die Nachweismöglichkeit von 3 γ Cadmium neben der 100- und 500fachen Menge dieser Kationen veranschaulicht, ersichtlich.

Nachweis von 3 γ Cadmium

neben der 100fachen Menge		neben der 500fachen Menge	
Pb	positiv	Pb	positiv
HgII	„	HgII	negativ
Bi	„	Bi	„
Al	„	Al	„
MnII	„	MnII	positiv
CoII	„	CoII	—
Zn	„	Zn	positiv
Ca	„	Ca	negativ
Mg	„	Mg	positiv

Magnesium.

Gibt man zu 1 Tropfen reinen Wassers im Reagensglas einige Tropfen konz. Ammoniak, darauf eine geringe Menge festes p-Aminophenolhydrochlorid, schüttelt einige Male um und wartet kurze Zeit, so färbt sich die Flüssigkeit, indem eine Oxydation einsetzt, allmählich schwach gelblich, hellgelblichbräunlich, bräunlich. In Gegenwart von Magnesium wird das Oxydationsprodukt vom Magnesiumhydroxyd aufgenommen und statt der sonst anfangs gelblichen und später bräunlichen Färbung setzt hier, je nach der Magnesiummenge, eine schöne hellblaue bis tiefblaue Färbung ein. Eine derartige Reaktion konnte mit keinem anderen Kation beobachtet werden.

Ausführung der Reaktion.

Zum Nachweis von Magnesium im Gange der Analyse verwendet man 1 Tropfen der neutralen, ammoniumsalzfreien, aus dem Rückstand der V. Gruppe erhaltenen Lösung. Die Reaktion verhindern Kationen, die mit Ammoniak Fällungen geben, sowie mit Magnesium schwerlösliche Verbindungen bildende Anionen (z. B. Arsenat-, Phosphat-Ionen), ferner Sulfit-Ionen, die die notwendige Oxydation des Reagenses verhindern. Neben den Kationen der V. und auch IV. Gruppe ist der Nachweis noch möglich. Die Blaufärbung der Lösung oder die Bildung blau gefärbter Flocken kann noch mit 5 γ Magnesium in 1 Tropfen Lösung (0,05 *ccm*) beobachtet werden.

Mit noch kleineren Mengen Magnesium oder auch ganz allgemein in Gegenwart von Magnesium in Fällen von Störungen (z. B. in Gegenwart

von Cadmium und Zink) tritt keine Blaufärbung mehr auf. Man kann dann das Vorhandensein von Magnesium an der anfangs (ohne Zwischenfärbung von Gelb) auftretenden Violettfärbung der Lösung erkennen. Voraussetzung ist, daß die verwendete Reagensmenge richtig abgemessen worden ist. Bei Anwendung größerer Reagensmengen können diese selber eine Violettfärbung der Lösung hervorrufen, wovon man sich durch einen Versuch leicht überzeugen kann. Die Violettfärbung, die kleinere Mengen Magnesium bewirken, kann noch mit 1 γ Magnesium erhalten werden.

Dieser für die Anwesenheit von Magnesium so charakteristische Farbnachweis (Blaufärbung) will in erster Linie als leicht auszuführende Makroreaktion gewertet sein. Bei richtiger Ausführung des Nachweises kann man aber auch aus einer anfänglich einsetzenden Violettfärbung der Lösung auf die Anwesenheit von Magnesium schließen und damit auch kleinere Mengen dieses Kations erfassen.

Riga, Universität, Analytisches Laboratorium.

Über eine neue Methode des qualitativen Goldnachweises.

Von

Lawrence S. Malowan.

Universität Panama, Chemische Abteilung.

[Eingegangen am 3. Oktober 1939.]

Morpholin (C_4H_9NO) ist ein cyclisches sekundäres Amin, das aus Diäthanolamin fabrikmäßig dargestellt wird[1]). Die Base ist eine farblose Flüssigkeit, die leicht nach Ammoniak riecht und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist[2]). Als Resultat der Ringschließung des Diäthanolamins zum Morpholin ist ein schwaches Absinken der Basizität und das Wiederauftreten des Amingeruches, der bei ersterem völlig unterdrückt ist, zu verzeichnen.

Für die analytische Chemie ist das Verhalten des Morpholins gegenüber Metallsalzen interessant, das zu verschiedenen, doch typischen Reaktionsprodukten führt. Wie Ammoniak vermag Morpholin alkalische Fällungen zu bewirken, die im Falle elektropositiver Natur des Kations im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich sind. Dieses Verhalten gestattet quantitative Bestimmungen, wie sie für Zink und Kupfer bereits ausgearbeitet worden sind. Die Metalle werden auf diesem Wege als Hydroxyde gefällt[3]).

---

[1]) Für die Überlassung einer gewissen Menge von Morpholin bin ich der Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, zu Dank verpflichtet. — [2]) A. L. Wilson, Ind. Eng. Chem. **27**, 867, 870 (1935). — [3]) S. L. Malowan, Mikrochemie **26**, 319 (1939).

Die Fällung des Cadmium-Ions ist als Bildung einer Organoverbindung anzusehen, bei der sich das Cadmium mit dem Morpholin zu einem unlöslichen weißen Körper vereinigt. Auch in diesem Falle begegnen wir der Tatsache, daß sich Cadmium wie bei manchen anderen analytischen Reaktionen anders verhält als Zink. Die Abscheidung des Cadmiums durch Morpholin kann unter geeigneten Versuchsbedingungen quantitativ gestaltet werden[1]).

Eine weitere für Morpholin charakteristische Eigenschaft ist seine leichte Oxydierbarkeit. Jod wird zu Jodwasserstoff reduziert und die Edelmetalle werden aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden. Gegenüber letzteren reagiert Morpholin insofern in spezifischer Weise, als in der Kälte die Kationen der Edelmetalle durch Morpholin nicht gefällt werden. In der Siedehitze indessen erfolgt Abscheidung der Metalle beim Silber in Form eines glänzenden Spiegels, beim Gold in Form rotvioletter Flocken.

Die Einwirkung des Morpholins auf Goldlösungen wird sichtbar, auch wenn diese sehr verdünnt sind; der Reaktionsverlauf gestattet in der Tat eine Anwendung als Goldnachweis. Wird eine salzsäurehaltige Goldlösung mit einer geringen Menge der reinen Morpholinbase versetzt, dann färbt sich erstere tief gelb. Diese Reaktionsfarbe ist weder durch Alkalien noch durch Ammoniak hervorzurufen. Wird die gelb gefärbte morpholinhaltige Goldlösung in einem Reagensglas erwärmt, so tritt erst Entfärbung und hierauf eine sich mehr und mehr vertiefende Violettfärbung und schließlich Ausflockung ein. Die Reaktion ist noch deutlich positiv mit einem Kubikzentimeter einer Goldlösung in der Verdünnung 1:50000, was besagt, daß etwa zwei hunderttausendstel Gramm Gold den positiven Ausfall der Reaktion sichern. Es wurde versucht, das gelbe Produkt der Reaktion zwischen Morpholin und Gold-Ion durch Eindampfen im Vakuum zur Abscheidung zu bringen, doch hindert die Unbeständigkeit beider Komponenten unter den Versuchsbedingungen die Gewinnung eines Produktes konstanter Zusammensetzung.

Die Untersuchung auf Gold wird in der Weise vorgenommen, daß etwa 2—3 *ccm* der Probelösung entweder mit 0,3 *ccm* reinem Morpholin versetzt werden, oder mit so viel, daß die zu untersuchende Lösung deutlich alkalisch reagiert. Etwa vorhandenes Kupfer oder Eisen fällt aus und wird abfiltriert; das Filtrat wird über dem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Ist Gold vorhanden, so nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, die allmählich in eine blauviolette Tönung übergeht. Kurze Zeit hierauf beginnt die Abscheidung blauvioletter Flocken. Der Reaktionsverlauf ist so konstant, daß ein Vertrautsein mit der Reaktion eine annähernde Schätzung der in der Probe vorhandenen Goldmenge zuläßt.

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen.

Gelegentlich wird es sich bei der Goldprobe um einen salzsäurehaltigen Extrakt eines Golderzes handeln, der zumeist mehr oder weniger mit Eisen verunreinigt ist. In solchem Fall wird die Eisenfällung — die vor jeder weiteren Identifizierung notwendig ist — mittels Morpholins vorgenommen. Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Probe in eine Porzellanschale gebracht und mit Morpholin bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach 24 Stdn. hat sich der Eisenniederschlag abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit sich bei Gegenwart des Edelmetalls blau gefärbt, sodaß der Eisenniederschlag auf dem weißen Porzellanuntergrund mit einem blauen Ring umgeben auftritt.

Bemerkung zu der Abhandlung
Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie von Olof Samuelson[1]).

Von
der **Permutit Aktiengesellschaft.**

[Eingegangen am 18. Oktober 1939.]

Die in Heft 9/10 des Bandes 116 dieser Zeitschrift, Seite 328 bis 334, erschienene Arbeit von Olof Samuelson „Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie" gibt uns Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß die Bezeichnung „Permutit" eine uns seit Jahrzehnten geschützte Wortmarke darstellt.

Berlin NW 7, Luisenstr. 30, den 17. Oktober 1939.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.
I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
R. Fresenius. O. Fuchs.

Literatur. Spectrochimica Acta. Herausgegeben von R. Breckpot, A. Gatterer, W. Gerlach, G. Scheibe und F. Twyman. 1. Band. 1. Heft. 92 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis RM. 8.60.

Vor kurzem ist eine neue Zeitschrift erschienen, die besondere Beachtung verdient, weil sie ein analytisches Spezialgebiet pflegt, das immer größere Bedeutung gewinnt. Die Zeitschrift ist international und aus diesem Grunde ist auch der lateinische Titel gewählt worden. Eine große Anzahl bekannter Forscher, die sich auf dem Gebiet der Spektralanalyse

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 328 (1939).

mit Erfolg betätigt hat, ist als Mitarbeiter gewonnen, und zwar sind es sowohl Wissenschaftler als auch Techniker, die ihre Mitarbeit zur Verfügung gestellt haben. Das vorliegende erste Heft bringt folgende Originalarbeiten:

Kaiser, H.: „Beobachtungen über Abfunkvorgänge bei der Spektralanalyse von Aluminiumlegierungen."

McClelland, J. A. C. u. H. Kenneth Whalley: „The Quantitative Spectrographic Analysis of Solder, Spelter, Magnesium und Aluminium Alloys."

Gatterer, A. u. J. Junkes: „Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium."

Scheibe, G. u. J. Martin: „Über eine neue Anwendung der Emissionsspektroskopie zur lokalen Mikroanalyse."

Rollwagen, W.: „Die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die spektralanalytischen Untersuchungsmethoden."

Als Berichterstatter des Referatenteils finden sich mehrere der Herausgeber und deren bewährte Mitarbeiter. Die Zeitschrift wird gewiß starkes Interesse bei allen Chemikern und Physikern finden, die sich mit der Spektralanalyse in der einen oder anderen Weise zu befassen haben. Ob die internationale Zusammenarbeit in der geplanten Weise jetzt im Kriege weiter durchgeführt werden kann, bleibt abzuwarten.

A. Mittasch, Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie. 139 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis brosch. RM. 6.60.

Die vorliegende kurze Geschichte der Katalyse, die den Entwicklungsgang katalytischen Wissens und Forschens bis nahe an die Gegenwart schildert, ist für den analytischen Chemiker von besonderem Wert. Viele Leser unserer Zeitschrift kennen Mittasch nicht nur als genialen Techniker, sondern auch als Autor des von ihm und E. Theis verfaßten Buches „Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse[1])", wissen also, daß er ein hervorragender Kenner der Katalyse ist. Deshalb wird sein neues Buch allseitigem Interesse begegnen. Wilhelm Ostwald hat einmal gesagt: „Die Geschichte einer Wissenschaft ist die Wissenschaft selbst". Das gilt ganz besonders von dem Gebiet der Katalyse, über das Mittasch am Schluß seiner Ausführungen folgendes schreibt:

„Obwohl nur ein Teilgebiet der Chemie, ist die Katalyse doch ein so wichtiges, ja zentrales Teilgebiet, daß sich in der Geschichte der Katalyse eines Jahrhunderts die Entwicklung der ganzen Chemie in diesem Zeitraume widerspiegelt mit ihrem — bei allen Schwankungen im einzelnen — durchaus zielbewußten Fortschreiten in Bereicherung, Vertiefung und Verinnerlichung.

Zugleich wird auch die Bedeutung, die der Chemie für die Wissenschaft vom Leben wie für die Beherrschung des Lebens zukommt, bei der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 89, 201 (1932).

Katalyse in ganz hervorragender Weise offenbar. Viel hat die Katalyse in jeder Hinsicht im vergangenen Jahrhundert geleistet, theoretisch wie praktisch; Größeres noch, vor allem in der Biokatalyse, harrt ihrer als Aufgabe für die Zukunft. Chemie ohne Katalyse wäre wie ein Schwert ohne Griff, wie ein Licht ohne Schein, wie eine Glocke ohne Klang!"

A. Mittasch, Schopenhauer und die Chemie. 92 Seiten. Verlag Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1939. Preis kart. RM. 2.50.

Die Schrift, die ein Sonderdruck aus dem 26. Jahrbuch der Schopenhauer-Gesellschaft ist, befaßt sich mit den Beziehungen des Philosophen Schopenhauer zu der Chemie. Die feinsinnige, lesenswerte Abhandlung bringt unter anderem eine Zeittafel, in der jeweils die hervorragenden Philosophen und Dichter den Chemikern, Physikern und Physiologen ihrer Zeit gegenübergestellt werden, und setzt in einer zweiten Zeittafel die wichtigen naturwissenschaftlichen, namentlich die chemischen Errungenschaften in zeitliche Beziehung zu den Erscheinungsjahren der Hauptwerke Schopenhauers.

W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 3. Auflage. 233 Seiten. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München 1938. Preis geb. RM. 8.—.

Die vorliegende 3. Auflage des bekannten Taschenbuchs der p_H-Messung von Kordatzki ist, so weit wir feststellen können, ein unveränderter Abdruck der 2. Auflage[1]). Nur einige wenige Abbildungen sind durch neuere Aufnahmen ersetzt; außerdem ist der Dosierungsautomat im Nachtrag der 2. Auflage weggelassen worden. Das Taschenbuch, das sich so gut eingeführt hat, bedarf keiner weiteren Empfehlung.

P. Wessel, Physik für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten. Herausgegeben von V. Riederer v. Paar. 550 Seiten. Verlag von Ernst Reinhardt, München 1938. Preis geb. RM. 4.90.

Das vorliegende Buch verdient besonderes Interesse, weil es den Studierenden an den Hochschulen, für die es bestimmt ist, für einen außerordentlich geringen Preis sehr viel bietet. Auch wird der in der Praxis stehende Chemiker, der der Entwicklung der Physik nicht immer hat folgen können, dieses Buch gern zur Hand nehmen, um sich über die heutigen Anschauungen zu unterrichten oder es als Nachschlagebuch zu benutzen; denn das Buch ist ganz modern und bringt auch Dinge, die man sonst nicht in allen Physikbüchern findet. Die Einteilung ist derart, daß der erste Teil einen Grundriß der Physik gibt. Es werden also nach einer kurzen Einführung Mechanik, Wellenlehre und Akustik und im Anschluß daran Kalorik, Optik, Magnetik, Elektrik, Elektronik und Atomistik abgehandelt. Dieser Teil des Buches nimmt naturgemäß den größten Raum ein. Im Anschluß daran findet man ein kurzes Repetitorium, das den Studierenden das Einprägen der Tatsachen erleichtern soll, und eine Sammlung von Fragen und Antworten, wie sie in Prüfungen häufig ge-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 42 (1936).

stellt werden. Den Schluß bildet eine zweckmäßige Zusammenstellung von Tabellen und Zahlenwerten. Das Buch wird sich zweifellos viele Freunde erwerben. Übrigens ist das Buch auch in drei Teilen erschienen als Bände von Reinhardts naturwissenschaftlichen Kompendien. Der Preis dieser einzelnen Teile beträgt RM. 2.— bzw. RM. 2.20.

G. M. Ott, Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht. Reinhardts naturwissenschaftliche Kompendien. Zweiter Teil. Anorganische Chemie. Dritter Teil. Organische Chemie. 179 bzw. 134 Seiten. Verlag von Ernst Reinhardt, München 1939. Preis RM. 2.75, bzw. RM. 2.50.

In der Sammlung „Reinhardts naturwissenschaftliche Kompendien", die gerade erwähnt worden ist, sollen im 4. Band die physikalische Chemie und die allgemeine Chemie behandelt werden. Dieser Band ist noch nicht erschienen, dagegen liegen zwei Bändchen vor, die die anorganische und die organische Chemie behandeln. Die anorganische Chemie bringt zunächst einen Grundriß, der die Metalloide (besser wäre wohl zu sagen Nichtmetalle) und die Metalle in üblicher Anordnung bringt, und schließlich die Analyse anorganischer Stoffe behandelt. Dies geschieht allerdings zweckentsprechend in möglichster Kürze. Der zweite kleine Abschnitt stellt ein kurzes Repetitorium der anorganischen Chemie dar; zum Schluß wird entsprechend der Anlage der Sammlung eine Reihe von Prüfungsfragen und Antworten gegeben. Dabei ist es nicht so, daß auf derselben Seite oder auf zwei Seiten nebeneinander Fragen und Antworten stehen, sondern die nummerierten Fragen werden durch Hinweis auf die betreffende Seite des Büchleins, auf der sich die Antwort befindet, beantwortet. Dieser Weg scheint besonders glücklich zu sein, weil er den Leser, der sich die Frage stellt, zwingt, nachzudenken und nachzulesen.

Gutenberg-
Zoologisches
Institut
MAINZ

Der dritte Teil „Organische Chemie" ist entsprechend eingeteilt. Er gibt erst einen Grundriß der organischen Chemie, behandelt die Kohlenwasserstoffe und anschließend ihre Derivate, stellt also nicht etwa die aliphatische Reihe der Benzolreihe gegenüber, und bei den Derivaten werden zunächst die Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe, dann die Hydroxylverbindungen, hierauf die Carboxylverbindungen, die Kohlenhydrate usw. berücksichtigt. Kurze Ausführungen über die Analyse organischer Stoffe gehen dem Repetitorium und den Prüfungsfragen voran. Die beiden Büchlein werden sich sicher gut einführen, da für den äußerst niedrigen Preis wirklich viel geboten wird.

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 10. völlig neubearbeitete Auflage. 324 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 10.—.

Wenn ein Buch in so vielen Auflagen erschienen ist wie das vorliegende, dann ist dies der beste Beweis dafür, daß es sich bewährt hat. Die neue 10. Auflage, die nach nur 5jähriger Pause notwendig geworden ist, unterscheidet sich von der vorherigen[1]) dadurch, daß sie die Fortschritte der Wissenschaft in dem genannten Zeitabschnitt in entsprechender Weise berücksichtigt. Dabei ist es gelungen, den Umfang des Buches nicht an-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 116 (1935).

schwellen zu lassen. Dies war dadurch möglich, daß die Beschreibung von Vorlesungsversuchen und von technischen Verfahren und die Beschreibung einzelner Salze stark gekürzt oder gestrichen worden ist. Das in weitem Kreis beliebte Buch wird auch in der neuen Auflage seine Aufgabe erfüllen, die Studierenden in zweckmäßiger Weise in das Studium der Chemie einzuführen.

A. Thiel, Absolutcolorimetrie. 215 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1939. Preis geb. RM. 10.80.

Der Begriff „Absolutcolorimetrie" ist vor einer Reihe von Jahren von A. Thiel geschaffen worden. Dieser versteht darunter ein mittels eines gewöhnlichen Colorimeters durchgeführtes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von farbigen Stoffen, ohne daß eine besondere Vergleichslösung dazu erforderlich wäre, und unter Wegfall der bei der gewöhnlichen Colorimetrie sich ergebenden Unbequemlichkeiten. Es ist sehr zu begrüßen, daß Thiel in dem vorliegenden Handlehrbuch eine eingehende Darlegung der Entwicklung der gewöhnlichen Colorimetrie zur Absolutcolorimetrie gibt, und daß er gleichzeitig eine Sammlung von sorgfältig ausgewählten Methoden veröffentlicht, die sowohl für Zwecke der chemischen Analyse als auch für die biologisch-medizinische Analyse von Bedeutung sind. Demgemäß gliedert sich das Buch in zwei Teile. Im ersten Teil behandelt der Verfasser die Methoden und die Apparate, im zweiten Hauptteil, der mehr als Dreiviertel des Umfanges einnimmt, die absolutcolorimetrischen Bestimmungsmethoden, die sich einerseits für allgemeine analytische Zwecke eignen, andererseits zur Lösung biologisch-medizinischer Aufgaben dienen. Das Buch wird allen praktischen Analytikern von größtem Nutzen sein.

Die Union Internationale de Chimie hat einen Bericht veröffentlicht über die 13. Versammlung in Rom im Mai 1939. Das Heft gibt einen ausführlichen Überblick über die internationale Zusammenarbeit auf den verschiedensten Gebieten; außerdem bringt es einige interessante Mitteilungen. So hat Swietoslawski darin einen Bericht veröffentlicht über die Notwendigkeit der Verwendung von Wasser in der Ebulliometrie und Tonometrie, ferner über die Wichtigkeit der Klassifikation physiko-chemischer Messungen durch den Forscher selbst. Schließlich enthält das Heft einen Bericht von E. R. Smith und M. Wojciechowski über die Differential-Methode zur Messung von Dichteunterschieden mittels zweier möglichst genau gleicher Pyknometer.

R. Fresenius.

Internationale Tabelle der stabilen Isotopen für 1939. Die Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie[1]), die aus den Herren F. W. Aston (Vorsitzender), N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins, R. S. Mulliken und M. L. Oliphant besteht, hat kurze Zeit vor dem Ausbruch des Krieges ihren vierten Bericht veröffentlicht und in der bisher üblichen Weise über die Ergebnisse der Isotopenforschung berichtet, die zu einer Abänderung der Isotopentabelle

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 342 (1938); **114**, 427 (1938).

geführt haben. Da sich Änderungen der Atomgewichte der Elemente auf Grund der Isotopenforschung nicht ergeben haben, kann von einem Abdruck der Isotopentabelle hier abgesehen werden.

R. Fresenius.

Calorimetrie. Die ständige Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie, deren Zusammensetzung sich seit der letzten Veröffentlichung der Kommission nur insofern geändert hat, als W. A. Roth jetzt den Vorsitz führt, hat einen von W. A. Roth verfaßten zweiten Zusatz zum ersten Bericht veröffentlicht. In diesem Bericht wird auch darauf hingewiesen, daß der für Bernsteinsäure im Jahre 1934 festgesetzte Wert für die Verbrennungswärme durch eine neue sorgfältige Arbeit vollauf bestätigt worden ist. Bernsteinsäure ist seinerzeit als sekundäre Eichsubstanz angenommen worden. Auch von der Benzoesäure, die in erster Linie als Eichsubstanz für die Bestimmung der Verbrennungswärme fester und flüssiger Stoffe mit Hilfe der Calorimeterbombe dient, liegt eine Untersuchung vor, die im Bureau of Standards durchgeführt worden ist. Der dabei gefundene Wert ist um 0,3—0,4‰ niedriger als der bisher angenommene Wert[1]). Aus diesem Grund hat W. A. Roth eine Tabelle aufgestellt, die in dem Bericht der Kommission veröffentlicht ist, in der die Verbrennungswärme von Bernsteinsäure aufgeführt wird, und zwar einerseits bezogen auf den bisher angenommenen Wert für Benzoesäure für Temperaturen zwischen 15 und 30°, andererseits auf das Verhältnis der Temperaturerhöhungen bei gleichen Mengen Benzoesäure und Bernsteinsäure für das gleiche Temperaturintervall. Die Verbrennungswärme der beiden Eichsubstanzen ist noch nicht endgültig festgesetzt. Es wird zwar die Hoffnung ausgesprochen, daß bald eine Einigung über die endgültige Festsetzung der Verbrennungswärme von Benzoe- und Bernsteinsäure erfolgt, dies erscheint aber unter den inzwischen eingetretenen politischen Verhältnissen vorläufig ausgeschlossen. R. Fresenius.

Qualitative Analyse. Eine Trennung der Erdalkalien wird von A. A. Benedetti-Pichler, W. R. Crowell und Clarence Donahoe[2]) auf mikrochemischem Wege durchgeführt. Indem die Verfasser das von A. A. Noyes und W. C. Bray[3]) aufgestellte Analysenverfahren zur Grundlage nehmen, entwickeln sie den in Tabelle I (S. 108) aufgezeichneten Trennungsgang. Zur Analyse benötigt man nur 1,2 *mg* Erdalkalisalze oder etwa 0,6 *mg* Erdalkalimetalle bzw. -legierungen. Zur schnelleren Abscheidung einiger Niederschläge, wie etwa der Erdalkalicarbonate (Niederschlag I), des Strontiumchromats (Niederschlag I B 1) oder des Magnesiumammoniumphosphats (Niederschlag des Zentrifugats I B 2b) werden die betreffenden Suspensionen dauernd erschüttert, was mit Hilfe eines elektromagnetischen Selbstunterbrechers (elektrische Glocke) gut gelingt.

Nähere Einzelheiten über die Behandlung der Waschwässer und die Darstellung einiger Mikrophotogramme findet man in der Originalarbeit.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 135 (1938/39). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 117 (1939). — [3]) Qualitative Analysis for the Rare Elements (1927).

Tabelle I.

$(NH_4)_2S$-Filtrat wegen Anwesenheit von ClO_4' vorsichtig zur Trockene eindampfen und Ammoniumsalze im Platintiegel behutsam abrauchen (Genaueres s. Original). Rückstand in 10 *cmm* H_2O lösen, gegebenenfalls zentrifugieren. + 15 *cmm* $(NH_4)_2CO_3$ + 15 *cmm* 95%igem C_2H_5OH (bei größerem Niederschlag das Doppelte beider Reagenzien). Kräftig schütteln, zentrifugieren:

Niederschlag I: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2$. In 5—15 *cmm* 6 m-CH_3COOH warm lösen und im Luftstrom auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen. Rückstand mit 10 *cmm* H_2O + 10 *cmm* 3 m-CH_3COONH_4 + 2 *cmm* 6 m-CH_3COOH aufnehmen; + 10mal je 0,3 *cmm* 1,5 m-K_2CrO_4 (gegebenenfalls noch 2 *cmm*). 5 Min. am Wasserbad stehen lassen:

Niederschlag I A: $BaCrO_4$. In 5—10 *cmm* HCl lösen; + 5 *cmm* 4 m-H_2SO_4: Weißer Niederschlag: $BaSO_4$. Nähere Identifizierung mit Hilfe des Mikroskops.

↓

Ba^{++}.

Zentrifugat I B: + 6 m-NH_4OH, bis alkalisch, + 5 *cmm* 6 m-NH_4OH. Auf 60—70° C erhitzen + 3mal je 15 *cmm* C_2H_5OH (gegebenenfalls noch + 3 *cmm* K_2CrO_4 + 15 *cmm* C_2H_5OH). Kräftig schütteln, 1 Min. stehen lassen:

Niederschlag I B 1: $SrCrO_4$. Auf dem Wasserbad mit 25 *cmm* (gegebenenfalls mit 50 *cmm*) 3 m-Na_2CO_3 erhitzen während 10 Min: $SrCO_3$ zentrifugieren, auswaschen, in HCl lösen, auf einem Objektträger eindampfen. Rückstand befeuchten mit $Cu(NO_3)_2$- oder $Cu(CH_3COO)_2$-Lösung, deren Cu-Gehalt gleich dem 5-fachen des vorhandenen Strontiums ist. Zur Trockne eindampfen; + KNO_3 + CH_3COONa + CH_3COOH:
Grüne, quadratische Krystalle, die unter dem Mikroskop gut zu erkennen sind:

↓

Sr^{++}.

Zentrifugat I B 2: + 50 *cmm* H_2O + 3 *cmm* 1,5 m $K_2C_2O_4$, 15 Min. stehen lassen und auf 70—80° C erhitzen. + 3—10 *cmm* $K_2C_2O_4$, sogleich zentrifugieren:

Niederschlag I B 2 a: CaC_2O_4. In 6 m-HCl derart lösen, daß etwa 5 γ Ca^{++}/*cmm* vorhanden sind. 1 Tropfen auf einem Objektträger, in Nähe des ersteren + 1 *cmm* 4 m-H_2SO_4. Mit Hilfe eines Glasfadens werden beide Flüssigkeiten in Berührung gebracht. Man beobachtet dann unter dem Mikroskop die charakteristischen nadelförmigen Krystalle des Gipses: $CaSO_4 . 2\,H_2O$:

↓

Ca^{++}.

Zentrifugat I B 2 b: + 5 *cmm* 15 m-NH_4OH + 25 *cmm* 0,3 m-Na_2HPO_4. Abkühlen und unter häufigem Schütteln 30 Min. stehen lassen: Weißer Niederschlag: $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$. Zentrifugieren und in 6 m-CH_3COOH derart lösen, daß etwa 5 γ Mg/*cmm* vorhanden sind. Lösung auf einem Objektträger NH_3-Dämpfen aussetzen. Nach und nach entstehen die charakteristischen, hexagonalen Krystalle von $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$:

↓

Mg^{++}.

Zentrifugat II zur Auffindung der Alkalien.

Tabelle III.

Lösung, die Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} neben anderen Kationen enthält; + gleichem Volumen KJ-Lösung; + 20%iger Lösung von Na_2CO_3 und NaOH. 3—4 Min. aufkochen, filtrieren:

Niederschlag I: Hydroxyde und Carbonate von Cu, Cd und anderer nicht amphoterer Metalle. + konz. NH_3 + etwas $(NH_4)_2SO_4$; aufkochen. filtrieren:

Niederschlag I A: Hydroxyde, Carbonate und Sulfate, die in NH_3 unlöslich sind.

Filtrat I B: halbieren:

1) + ZnS; erwärmen: Schwarzer Niederschlag: CuS.

↓

Cu^{++}.

2) + KCN, bis farblose Lösung; + ZnS; Gelber Niederschlag: CdS.

↓

Cd^{++}.

Filtrat II: K_2HgJ_4 neben in Form von Anionen vorliegenden, amphoteren Metallen. + ZnS; erwärmen: Schwarzer Niederschlag: HgS.

↓

Hg^{++}.

Eine Trennung der Alkaligruppe im mikrochemischen Maßstab führen A. A. Benedetti-Pichler und J. T. Bryant[1]) durch. In Anlehnung an den von A. A. Noyes und W. C. Bray[2]) vorgeschlagenen Trennungsgang verfahren die Verfasser nach Tabelle II (S. 110). Unter Anwendung von 1 *mg* Substanz gestattet ihre Methode, 10 γ eines Alkalimetalles noch neben 500 γ der anderen Alkalimetalle nachzuweisen. Zum Auffangen und Eindampfen von Flüssigkeiten hat sich fast immer der Emichkonus aus klarem, geschmolzenem Quarz bewährt, zumal er absolut natriumfrei ist.

Weitere Feinheiten, wie etwa das Auswaschen der Niederschläge, ersieht man aus der Originalarbeit.

Den sicheren Nachweis von Quecksilber, Kupfer und Cadmium neben den meisten der übrigen Kationen führt M. Stschigol[3]) dadurch aus, daß er ihre Sulfide mit Hilfe des leichter löslichen Zinksulfids ausfällt (siehe Tabelle III, S. 108). Um Kupfer einwandfrei in cadmiumhaltiger Lösung durch Umsetzung mit Zinksulfid zu erkennen, stützt sich das Verfahren auf die bekannte Tatsache, daß Kupfersulfid auch schwerer löslich ist als Cadmiumsulfid und daher stets ausgefällt wird:

$$ZnS + Cd^{\cdot\cdot} \longrightarrow CdS + Zn^{\cdot\cdot},$$
$$CdS + Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow CuS + Cd^{\cdot\cdot}.$$

Die neue Methode nimmt nur 10—15 Min. in Anspruch.

Zink neben Eisen weist G. Erényi[4]) mit gelbem oder rotem Blutlaugensalz dadurch nach, daß er das Eisen in saurer Lösung durch Alkalifluoride maskiert. Die Empfindlichkeit soll 1 *g* Zink in 500000 *g* Flüssigkeit betragen.

Ein Verfahren zum Nachweis von Nitrat- neben Nitrit-Ionen beschreibt Hans Schneider[5]). Zu diesem Zweck wird eine Messerspitze der Substanz oder deren zur Trockne eingedampfter Sodaauszug mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen und nach Kühlung mit 1 *ccm* Benzol durchgeschüttelt. Hierbei wird das Benzol nur durch die aus Nitrat entstehende Salpetersäure nitriert. Saugt man einige Tropfen der Benzolschicht in Filterpapier auf, so nimmt man nach Verdunsten des Überschusses an Benzol den Geruch des Nitrobenzols deutlich wahr. In Gegenwart von Nitriten färbt sich jedoch die Lösung intensiv orangebraun; hiermit ist eine kräftige Wärmetönung der Reaktion verbunden.

Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 1 *mg* KNO_3 neben 100—200 *mg* KNO_2. Jod-Ionen beeinträchtigen die Reaktion, während Brom-, Chlor-, Arsenit-, Oxalat- und Acetat-Ionen ohne Einfluß sind.

Die Entfärbung der blauen Jodstärke durch Gold-, Palladium- und Platinsalze führt M. J. Schapiro[6]) auf die Bildung

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 107 (1938). — [2]) a. a. O. — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1644 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1999 (1938). — [4]) Techn. Kurir (ungar.) **8**, 79 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 667 (1938). — [5]) Angew. Chem. **50**, 906 (1937). — [6]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 367 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1453 (1938).

Tabelle II.

Filtrat der $(NH_4)_2CO_3$-Gruppe im Emich-Konus auf 20 *cmm* einengen. + m-HCl bis sauer, + 1 *cmm* 0,5 m-$BaCl_2$-Lösung:

Niederschlag I A: $BaSO_4$; verwerfen.

Zentrifugat I B: + gesättigter Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ in 6 m-NH_4OH. 5 Min. im Wasserbad erhitzen:

Niederschlag I B: $BaCO_3$; verwerfen.

Zentrifugat I C: Im Quarz-Konus auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen, Ammoniumsalze im Luftstrom abrauchen. Rückstand mit 10 *cmm* einer 5%igen Lösung von H_2PtCl_6 in 13 m-HCl 1 Min. im Wasserbad erhitzen und im Luftstrom zur Trockne eindampfen. Mit 20 *cmm* 95%igem C_2H_5OH aufnehmen und zentrifugieren:

Rückstand I C (Kalium-Untergruppe): K_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6, Cs_2PtCl_6. Im Quarz-Konus schwach glühen, nach dem Erkalten mit 20 *ccm* H_2O aufnehmen und zentrifugieren:

Rückstand I C 1: Pt; kann zur Darstellung neuer H_2PtCl_6 verwendet werden.

Zentrifugat I C 2: Zur Trockne dampfen und in 1 *cmm* H_2O völlig lösen. + 10 *cmm* $HBiJ_4$; nach 3 Min. zentrifugieren:

Niederschlag I C 2 a: $CsBiJ_4$, wenn $\geqq$ 5 γ Cs, als roter, krystalliner Niederschlag.

↓ **Cs⁺.**

Zentrifugat I C 2 b: + 5 *cmm* 16 m-HNO_3 und im Wasserbad unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft erhitzen, bis Cl_2 und J_2 vertrieben; zur Trockne eindampfen. Rückstand verrühren mit 10 *cmm* 10 m-$NaNO_3$; + 3 *cmm* einer an $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ gesättigten 6 m-CH_3COOH; 15 Min. in Eiswasser stehen lassen.

Niederschlag I C 2 c: gelb; $Rb_2NaBi(NO_2)_6$; $BiONO_3$, Spuren $Cs_2NaBi(NO_2)_6$. Mit 25 *cmm* m-HCl im Wasserbad erhitzen, bis NO_2 entwichen ist. + 75 *cmm* H_2O + 10 *cmm* 95%igem C_2H_5OH. + H_2S:

Niederschlag I C 2 c α: Bi_2S_3.

Zentrifugat I C 2 c β: Zur Trockne eindampfen; in 2—3 *cmm* H_2O aufnehmen; 1 *cmm* auf einem Objektträger eindampfen. + 1%iger $AuCl_3$ in 13 m-HCl, gesättigt mit frisch gefälltem AgCl: **Blutroter** Niederschlag: $Rb_2Ag_3AuCl_{12}$. → **Rb⁺.** ←. Mit der restlichen Lösung wird Rb^+ mit Natrium-6-chloro-5-nitrotoluylmetasulfonat identifiziert:

↓ **Rb⁺.**

Zentrifugat I C 2 d: + 1 *cmm* an 0,05 m-$Co(NO_3)_2$; 15 Min. in Eiswasser stehen lassen, zentrifugieren:

Niederschlag I C 2 d α: $Rb_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Zentrifugat I C 2 d β: + gleichem Volumen 3 m-CH_3COOH + 3 *cmm* m-$Na_3Co(NO_2)_6$; 15 Min. in Eiswasser stehen lassen: **Gelber** Niederschlag: $K_2NaCo(NO_2)_6$.

↓ **K⁺.**

Zentrifugat II: (Natrium-Untergruppe): In schwachem Luftstrom zur Trockne eindampfen bei Raumtemperatur. Rückstand glühen. Mit 10 *cmm* H_2O ausziehen, vom Platin filtrieren, zur Trockne eindampfen, aufnehmen mit an HCl gesättigtem, absolutem C_2H_5OH und 30 Min. in trockener HCl-Atmosphäre belassen. Zentrifugieren:

Niederschlag II A: NaCl. In möglichst wenig H_2O lösen; + gleichem Volumen Magnesium-Uranylacetat; 5—10 Min. bei 0° C belassen: **Grünlich-gelber** Niederschlag, der mit Hilfe des Mikroskops oder der Flammenfärbung zu identifizieren ist:

↓ **Na⁺.**

Zentrifugat II B: Im Wasserbad zur Trockne eindampfen, Rückstand in möglichst wenig Wasser aufnehmen. 1 *cmm* auf einen Objektträger bringen und in 1 *mm* Entfernung 1 *cmm* Zink-Uranylacetat aufsetzen. Mit einem Glasfaden verrühren und die Bildung der Krystalle von $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ unter dem Mikroskop beobachten. In der restlichen Flüssigkeit Li als Li_3PO_4 fällen und mit Flammenfärbung identifizieren:

↓ **Li⁺.**

schwerlöslicher Jodide zurück. Die Empfindlichkeit beträgt 0,2 γ/*ccm*, vorausgesetzt, daß andere Oxydations- und Reduktionsmittel nicht zugegen sind.

Über einige Verbesserungen der Goldprobe berichten J. T. King und S. E. Wolfe[1]). Das Gold scheidet man aus cyankalischer Lösung durch KupferI-chlorid als KupferI-GoldI-cyanid ab und entfernt in möglichst kurzer Zeit das überschüssige KupferI-chlorid, dessen Aufbewahrung unter Wasserstoff empfohlen wird.

Einen Nachweis von Arsen in Säuren neben Phosphor- und Antimonwasserstoff bringt A. L. Lichtenau[2]). Den durch Fällung mit Silbernitrat erzeugten Niederschlag oxydiert man mit Wasserstoffperoxyd. Hierdurch nimmt er bei Anwesenheit von Arsen flockige Struktur und eine braune Farbe an.

Über den Nachweis von Spuren an Phosphor und Arsen in Platinmetall berichtet Joseph Fischer[3]). Die Beobachtung von Rißbildungen an fast neuen Platingeräten ließ vermuten, daß einige γ Phosphor oder Arsen, die aus dem Analysengut stammten, die Platinoberfläche zerstörten. Bestätigt wurde diese Annahme durch eingehende Versuche.

Zum Nachweis des Phosphors bedient sich der Verfasser der Fällung mit Ammoniummolybdat. Nach Auflösen von etwa 0,1—0,2 *g* Platinmetall in 8 *ccm* Königswasser und nach Abstumpfen mit 0,1 *g* Soda wird die Salpetersäure durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure abgeraucht. Den Rückstand nimmt man in 3 *ccm* Wasser auf und reduziert das Platin-Ion durch Aufkochen mit 0,3 *g* Hydrazinchlorhydrat. Durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion koaguliert das ausgeschiedene Platin, so daß man die überstehende Flüssigkeit bequem in ein Reagensglas abgießen kann. In dieser wird nach dreimaligem Abrauchen mit je 2 Tropfen Salpetersäure und nach Zentrifugieren das gebildete Phosphat-Ion mit Ammoniummolybdat-Lösung bei 40° C in der üblichen Weise gefunden. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 γ Phosphor in 0,1 *g* Geräteplatin.

Zur Auffindung des Arsens dient die Gutzeitsche Arsenprobe. Nach der oben beschriebenen Auflösung des Platinmetalls in Königswasser und nach Verdrängung der Salpetersäure durch Salzsäure wird auch hier das Platin in schwach ammoniakalischer Lösung durch Hydrazinchlorhydrat gefällt. In der unfiltrierten Flüssigkeit kann nun das Arsen im Gutzeitschen Entwicklungsgefäß durch nascierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt und mit Hilfe von Quecksilberbromid-Papier erkannt werden. Als Erfassungsgrenze werden 0,5 γ Arsen in 1 *g* Geräteplatin angegeben.

Einen Nachweis dreiwertigen Antimons in alkalischer Lösung beschreibt M. J. Schapiro[4]). Versetzt man die Flüssigkeit mit Goldchlorid und Kaliumjodid, so färbt sie sich himbeerrot und nach einigen

[1]) Canad. Min. Journ. **59**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1453 (1938). — [2]) Russ. Patent 50610; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 133 (1938). — [3]) Chem. Fabrik **11**, 406 (1938). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 355 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1092 (1938).

Minuten violett. Ein Blindversuch liefert nur Rosafärbung, die jedoch frühestens nach 5 Min. auftritt. Die Erfassungsgrenze beträgt 10 γ Sb. Gestört wird die Reaktion durch die Metalle: Ag, HgII, Cu, Cd, Sn, As, Os, CoII, FeIII, MnII.

Eine sehr empfindliche Reaktion auf Antimon beschreiben P. Wenger, R. Duchert und C. P. Blancpain[1]). Fügt man 9-Methyl-2,3,7-trioxy-6-fluoron zu einer schwach sauren, am besten tartrathaltigen Antimonsalzlösung, deren p_H-Wert zwischen 4 und 7 liegt, so bildet sich ein kräftig roter Niederschlag, besonders beim Erwärmen. Darstellung und Eigenschaften der 0,4—0,8%igen alkoholischen Reagenslösung werden eingehend beschrieben. Um den gewünschten p_H-Bereich richtig einzustellen, wird als Indikator Methylorange oder Bromphenolblau empfohlen.

Als Tüpfelreaktion auf Filter- oder Gelatinepapier oder auf einer Porzellanplatte ist der obige Nachweis besonders geeignet. Die Erfassungsgrenze beträgt bei Anwendung der Tüpfelplatte 0,2 γ Antimon bei einer Grenzkonzentration von $1:10^7$.

Einen störenden Einfluß auf obige Reaktion üben nur BleiII-, WismutIII-, MolybdänVI-, WolframVI-, GermaniumIV-, ArsenIII-, ChromII-, EisenII-, EisenIII-, TitanIII- und CerIV-Verbindungen aus. Titan läßt sich durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd unwirksam machen, während Eisen in der dreiwertigen Stufe durch Zugabe von Phosphorsäure oder Natriumfluorid maskiert werden kann.

Weitere Einzelheiten, insbesondere das Auffinden des Antimons im Analysengang, bringt die Originalarbeit.

Zum Nachweis geringer Antimonmengen in metallischem Zinn empfehlen W. Stefanowski und Jadwiga Wisniewska[2]) eine Vereinfachung der Methoden von A. Rössing[3]) und F. W. Clarke[4]). Die von Clarke vorgeschriebene doppelte Menge an Wasserstoffperoxyd ist unnötig, vielmehr ist die theoretische Menge ausreichend. Ferner genügt ein 20facher Überschuß an Oxalsäure zur Behandlung der Sulfide. Auch wenden die Verfasser nur die Hälfte der von Rössing vorgeschriebenen Menge an Weinsäure und Natronlauge an.

Nach der verbesserten Methode gelingt noch der Nachweis von 0,5 *mg* Antimon in 100 *ccm* Lösung.

Als vorzügliches Reagens auf Wismut wendet N. W. Wawilow[5]) das Thioacetamid an, das in schwach salpetersaurer Lösung eine hellgelbe bis orangerote Färbung liefert. Vermutlich hat die Verbindung die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3.CNH. \\ \quad | \\ \quad S—B^{\cdot}O \end{matrix}$$

Die Erfassungsgrenze beträgt: $6{,}9.10^{-5}$ *g* Bi.

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 13 (1938). — [2]) Przemysl Chem. **22**, 238 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1610 1939). — [3]) Diese Ztschrft. **41**, 1 (1902). — [4]) Chem. News **21**, 124 (1870); vgl. diese Ztschrft. **9**, 487 (1870). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 356 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1093 (1938).

Wie der Verfasser bemerkt, nimmt das Wismut-Thioacetamid in salzsaurer Lösung eine gelbgrüne Farbe an, während die entsprechenden Quecksilber- und Kupfersalze schmutzigbraunes Aussehen haben. Sehr gut läßt sich obige Reaktion mit Hilfe eines Filterpapiers ausführen.

Vorläufige Untersuchungen über die Nachfällung des Nickelsulfids durch Quecksilber-, Kupfer- und Zinksulfid haben I. M. Kolthoff und F. S. Griffith[1]) angestellt. Schüttelt man nickelhaltige, saure Quecksilber- oder Kupferlösungen mit Schwefelwasserstoff, so können neben den Sulfiden des Quecksilbers und Kupfers beträchtliche Mengen Nickelsulfid mitgefällt werden. Der Grad der Mitfällung ist bei Quecksilbersulfid höher als bei Kupfersulfid. Bei höherer Temperatur wird mehr Nickelsulfid gefällt als bei Zimmertemperatur.

Auch aus schwach sauren, nickelhaltigen Zinklösungen lassen sich je nach dem p_H-Wert geringe Mengen an Nickel- neben Zinksulfid niederschlagen.

Auch die Nachfällung des Zinksulfids aus salzsauren, zinkhaltigen Wismutlösungen ist von I. M. Kolthoff und F. S. Griffith[2]) untersucht worden. Sie findet in solchen Lösungen statt, deren Konzentration an Chlorwasserstoff unter 0,3 molar ist. Schwach gealtertes Wismutsulfid erhöht den Grad der Nachfällung; trotzdem erreicht es nicht die Wirksamkeit des Quecksilbersulfids, dessen Gittertypus demjenigen des Zinksulfids ähnlich ist. Zusätze wie Kochsalz oder Weinsäure wirken hinderlich auf die Nachfällung des Zinksulfids.

Einen recht einfachen Nachweis des Bleis in kupferhaltigen Legierungen erbringt J. Barlot[3]). Behandelt man 4—5 *g* frisch hergestellter Probespäne mit etwa 20—30 *ccm*[4]) destilliertem Wasser, so bildet sich nach Ansicht des Verfassers sofort eine Trübung, die von reinem Bleisalz herrühren soll; die Erfassungsgrenze liegt bei 0,02% der Legierung. Für hohe Bleigehalte soll man sogar krystallinische Fällungen erhalten.

Zur Identifizierung des Bleis löst man den entstandenen Niederschlag in Essigsäure und weist das Blei-Ion einerseits als Jodid, andererseits als Sulfid nach. Auch im mikrochemischen Maßstabe gelingt die Auffindung des Bleis aus der essigsauren Lösung; nach Zugabe von Kaliumnitrit und Kupferacetat beobachtet man unter dem Mikroskop die charakteristischen, schwarzbraunen Würfel der Verbindung: $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Über empfindliche Reaktionen auf Kupfer, Kobalt und Nickel berichtet Th. A. Thomson[5]). Es werden Niederschläge gebildet mit 1%iger Zinklösung und mit den Komplexsalzen: $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ oder: $(NH_4)_2Hg(CNSe)_4$, deren Darstellungen im einzelnen beschrieben werden. Ausgeführt werden die Reaktionen in einer einseitig zugeschmolzenen Capillare von 0,2—0,6 *mm* lichter Weite und 5 *mm* Länge.

[1]) Journ. Phys. Chem. **42**, 541 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3902 (1938). — [2]) Journ. Phys. Chem. **42**, 531 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3901 (1938). — [3]) Congr. Chim. Ind. Paris **17**, I, 139 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 899 (1938). — [4]) Im Zentralblatt steht, wohl infolge eines Druckfehlers, 20—30 *mm*. — [5]) Mikrochim. Acta **2**, 280 (1937).

Das Volumen der Reagenslösungen soll gleich demjenigen der Analysenflüssigkeit sein. Zur besseren Beobachtung wird die gesamte Flüssigkeit zentrifugiert. Hierbei soll das zugeschmolzene Ende der Capillare 6 *cm* von der Zentrifugenachse entfernt sein; ferner sollen 2000 Umdrehungen je Minute erfolgen. Erkannt werden die Fällungen unter Zuhilfenahme einer Lupe und eines weißen Untergrundes, am einfachsten eines Daumennagels.

Die Erfassungsgrenzen betragen für Kupfer oder Kobalt je 0,001 γ und für Nickel 0,002 γ.

Kupfer und Nickel werden von Ploetz und Drotschmann[1]) aus elektrolytlöslichen Bestandteilen des Braunsteins auf einfache Weise nachgewiesen. Der neutrale oder saure Auszug wird zur Ausfällung des Eisens mit Ammoniak versetzt; dann wird filtriert. In einer Hälfte des Filtrats weist man nach Verkochen des größten Anteils an Ammoniak das Kupfer mit alkoholischer, 1%iger Benzoinoximlösung nach, die bei Vorhandensein dieses Metalls einen grünen, voluminösen Niederschlag erzeugt. Die andere Hälfte des Auszuges wird nach Zugabe von Hydroxylamin mit 1 *ccm* 1%iger Dimethylglyoximlösung in bekannter Weise auf Nickel geprüft.

Über den Nachweis des Kupfers in Mineralfarben berichtet S. Augusti[2]). Da fast alle kupferhaltigen blauen und grünen Mineralfarben in Salzsäure löslich sind, so können in 2—3 Tropfen der salzsauren Lösung mikrochemische Reaktionen auf Kupfer ausgeführt werden. Ägyptischblau als einzige unlösliche Farbe wird nach A. M. de Wild[3]) aufgeschlossen, indem das enthaltene Kupfer durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und eisenfreiem Ammoniumfluorid auf einem Platinblech in löslichen Vitriol übergeführt wird.

Die hergestellten sauren Lösungen können nach verschiedenen Methoden untersucht werden:

1. Durch vorsichtiges Eindampfen mit Salzsäure auf einem Objektträger entstehen am Flüssigkeitsrand die typischen Krystalle des Kupfer II-chlorids. Die Erfassungsgrenze ist 15 γ Cu.

2. Nach Zugabe von Ammoniak zu einem Tropfen der sauren Lösung erkennt man auf der Tüpfelplatte oder einem Filterpapier die lasurblaue Farbe des Kupfertetrammin-Ions. Die Erfassungsgrenze ist 3 γ Cu.

3. Als beste, wenn auch nicht spezifische Reaktion bezeichnet der Verfasser die Umsetzung eines Tropfens Kupferlösung mit einem Tropfen Ammonium- bzw. Kalium-Quecksilberrhodanidlösung. Nach einigen Minuten bilden sich die charakteristischen gelbgrünen Krystalle des Kupfer-Quecksilberrhodanids. Die Erfassungsgrenze ist 0,1 γ Cu.

Auch auf der Tüpfelplatte kann man die Reaktion unter Zuhilfenahme einer 1%igen Zinkacetatlösung vornehmen[4]). Man erhält hierbei einen violetten Niederschlag, der sich bei Kupferüberschuß braunschwarz färbt. Die Erfassungsgrenze ist 0,1 γ Cu.

---

[1]) Batterien **6**, 864 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2627 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **2**, 47 (1937). — [3]) The Scientific Examination of Pictures (1929). — [4]) Vgl. auch Th. A. Thomson, a. a. O.

4. Durch Bildung des Tripelsalzes: $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ gelingt die Auffindung des Kupfers sehr gut[1]). Zu diesem Zweck verdampft man einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf einem Objektträger zur Trockne. Nach Zugabe eines Bleiacetatkrystalls und eines Tropfens Essigsäure verrührt man das Gemenge bis zur völligen Auflösung und setzt ein kleines Stück Kaliumnitrit auf. Nach kurzem Stehen beobachtet man bei 100facher Vergrößerung die charakteristischen würfelförmigen Krystalle von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe des Salzes:

$$K_2Pb[Cu(NO_2)_6].$$

5. Zum Nachweis des Kupfers als gelbes KupferammoniumeisenII-cyanid dampft man auch hier einen Tropfen der Urlösung auf einem Objektträger zur Trockne ein und setzt nach Zugabe eines Tropfens Ammoniak einen Krystall des gelben Blutlaugensalzes auf. In kurzer Zeit bilden sich die gelben Krystalle des KupferammoniumeisenII-cyanids, das nach Verdunsten des Ammoniaks in das braunrote Salz: $Cu_2Fe(CN)_6$ übergeht. Die Erfassungsgrenze beträgt für das erstere: 0,15 γ Cu.

Zum spezifischen Nachweis des Cadmiums benutzt C. Mahr[2]) das Cadmium-Thioharnstoff-Salz der Reineckesäure[3]) von der Zusammensetzung: $Cd(CSN_2H_4)_2[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]_2$. Auf einem Objektträger dampft man 1—2 Tropfen der cadmiumhaltigen Lösung zur Trockne. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit einem Tropfen 1—2 n-Salzsäure und nach Zugabe eines großen Tropfens einer frisch bereiteten oder im Dunkeln aufbewahrten Reineckesalzlösung versetzt man die Mischung noch mit einem Tropfen 5%iger Thioharnstofflösung. Unter Zuhilfenahme eines Mikroskops beobachtet man feine Stäbchen, die oft zu Kreuzen, Sternchen oder Büscheln zusammengewachsen sind. Bei Fällung aus reinen Cadmiumsalzlösungen beträgt ihr Durchmesser 20—40 μ, in Gegenwart von Fremdsalzen jedoch nur 10 μ.

Die Auffindung des Cadmiums gelingt noch gut bei einer Grenzkonzentration von 1:50000, sogar neben der 1000fachen Menge folgender Ionen: $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl', PO_4''', CH_3COO', sowie neben dem 250fachen an Aluminium und sogar dem 50000fachen an Zink.

Da aber die edleren Metalle (Au, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu) schwerlösliche Reineckate bilden, so müssen diese nach folgender Vorschrift vorher ausgefällt werden:

Die Untersuchungsflüssigkeit gießt man in das entsprechende Volumen einer heißen Mischung von konz. Ammoniak und je einer 3—5%igen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumsulfit. Nach dem Aufkochen scheidet sich der größte Teil der erwähnten Elemente als Metall bzw. als Hydroxyd und Sulfit ab. Man läßt sie absitzen und filtriert die Flüssigkeit. Säuert man diese an, so scheiden sich noch restliche Mengen an Gold und Platin ab. Sollten noch geringe Kupfermengen in Lösung sein, so muß man deren Abscheidung wieder in der beschriebenen Weise aus ammoniakalischer Lösung vornehmen. Die von

[1]) Vgl. auch J. Barlot, a. a. O. — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 300 (1938). — [3]) C. Mahr und Hertha Ohle, diese Ztschrft. **109**, 1 (1937).

störenden Kationen befreite Lösung dampft man anschließend ein, verjagt die Ammoniumsalze und führt nach Aufnehmen des Rückstandes in wenig Salzsäure den Nachweis des Cadmiums als komplexes Thioharnstoff-Reineckat aus.

Nähere Einzelheiten findet man in der Originalarbeit.

Über eine spezifische Mikroreaktion des Palladiums berichtet R. Schoental[1]). Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Palladiumsalzlösung mit einer salzsauren Auflösung des Para-amido-acetophenons, so bildet sich nach einigen Minuten ein gelblicher, voluminöser Niederschlag, der in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform unlöslich ist. Starke Alkalien zerstören die organische Verbindung. Da nur Cer die obige Reaktion wesentlich beeinträchtigt, so eignet sich diese besonders zum Nachweis des Palladiums neben Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Platin, Gold und Eisen.

Zur Darstellung des Reagenses löst man, gegebenenfalls unter Erwärmen, 1 *g* Para-amido-acetophenon in 40 *ccm* Wasser, das vorher mit 2 *ccm* konz. Salzsäure versetzt worden ist; nach dem Abkühlen füllt man die Lösung auf 100 *ccm* auf. Zur Ausführung der Reaktion fügt man zur palladiumhaltigen Lösung das gleiche Volumen des Reagenses und schüttelt die gesamte Flüssigkeit einige Minuten.

Für den mikrochemischen Maßstab liegt die Erfassungsgrenze bei 0,75 γ PalladiumII-chlorid.

Über Reaktionen auf Vanadin bringen L. Szebellédy und M. Ajtai[2]) folgende tabellarische Zusammenstellung (s. Tabelle IV). Weitere Einzelheiten, insbesondere über den Nachweis des Vanadins in Gegenwart anderer Ionen, ersieht man aus der Originalarbeit.

Tabelle IV.

Reagens	Erfassungsgrenze in γ	Grenzkonzentration
$C_6H_5NH_2 + KClO_3$	0,001	1:(5.10^9)
p-Amidophenol + $KClO_3$	0,1	1:(5.10^7)
Di-o-Anisidin + KJO_4	0,1	1:(5.10^7)
p-Phenetidin + $KClO_3$	1	1:(5.10^6)
p-Phenetidin + $KBrO_3$	1	1:(5.10^6)
p-Phenetidin + KJO_4	1	1:(5.10^6)
α-Naphthol + p-Amidophenol + $KClO_3$	0,1	1:(5.10^7)
α-Naphthol + p-Amidophenol + $KBrO_3$	0,001	1:(5.10^9)

Eine Modifikation der Reaktion von H. W. Vogel[3]) zum Nachweis von KobaltII- neben EisenIII-Ionen mit Ammoniumrhodanid

[1]) Mikrochemie **24**, 20 (1938). — [2]) Ber. Ungar. Pharm. Ges. **14**, 560 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 480 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **15**, 326 (1876); **21**, 563 (1882).

veröffentlichen L. Rossi, C. A. Lenaro und I. Lusin[1]). Die violette Lösung, die KobaltII- und EisenIII-rhodanid enthält, wird so lange mit Quecksilber geschüttelt, bis sie klar rot erscheint. Durch nachträgliches Ausschütteln mit ätherhaltigem Alkohol erreicht man, daß sich KobaltII-rhodanid allein in diesem mit blauer Farbe löst.

Statt des metallischen Quecksilbers können Lösungen von ZinnII-chlorid, Natriumfluorid, Natriumcarbonat oder Natriumkaliumtartrat zur Anwendung gelangen.

Einen empfindlichen und spezifischen Nachweis des Eisens empfehlen L. Szebellédy und M. Ajtai[2]). Aus ihren Untersuchungen ergibt sich, daß der Eisen-α,α'-Dipyridyl-Komplex die Oxydation des Paraphenetidins durch Wasserstoffperoxyd zu einer violett gefärbten Verbindung stark beschleunigt. Zum Nachweis des Eisens versetzt man die neutrale Untersuchungsflüssigkeit in einem 0,5 *ccm*-Mikrotiegel mit 0,1 *ccm* 0,01%iger salzsaurer Paraphenetidinlösung, 1 Tropfen 2%iger alkoholischer α,α'-Dipyridyllösung und 0,1 *ccm* einer 0,2%igen Wasserstoffperoxydlösung. Je nachdem, ob das Eisen in der zwei- oder dreiwertigen Stufe vorliegt, färbt sich die Lösung in 1—5 Min. violettrot. Ein Blindversuch ergibt nur Rosafärbung. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,001 γ Eisen bei einer Grenzkonzentration von $1:(5 \cdot 10^8)$. Natürlich muß man streng beachten, daß alle zur Anwendung gelangenden Reagenzien eisenfrei sind.

Einige empfindliche Reaktionen auf verschiedene Oxydationsstufen des Mangans in Mineralien beschreibt Joseph Hoffmann[3]). Nach einer kurzen Beschreibung der Reindarstellung und der Eigenschaften der Oxyde dient als erste Nachweisreaktion die leichte Oxydierbarkeit des Benzidins zu einer blau gefärbten Verbindung durch vierwertiges Mangan. Streut man nämlich fein gepulverten Braunstein auf eine essigsaure Benzidinlösung, so entsteht an der Oberfläche sofort eine tiefblaue Färbung, die durch Mangandioxyd (MnO_2) hervorgerufen worden ist.

MnganII-salzlösungen liefern mit Natronlauge zunächst eine Fällung von weißem ManganII-hydroxyd [$Mn(OH)_2$], das essigsaures Benzidin nicht färbt. Infolge von Oxydation durch Luftsauerstoff geht das Hydroxyd sehr rasch in manganige Säure [$MnO(OH)_2$ oder MnO_2, H_2O] über, sodaß nun eine tiefe Blaufärbung bei Zugabe des Niederschlags eintritt. Hierauf beruht der Nachweis des ManganII-Ions.

Im Gegensatz hierzu wird durch fein verteiltes ManganIII-oxyd (Mn_2O_3) die Benzidinlösung nur allmählich oxydiert. Löst man das Oxyd in heißer Schwefelsäure, so erscheint die Lösung nach dem Abkühlen blaulila durch Bildung des ManganIII-Ions. Auch löst die Phosphorsäure das Sesquioxyd zu einer rotvioletten Flüssigkeit [$H_3Mn(PO_4)_2$]. Diese Verbindung entspricht der mit Hilfe des Phosphorsalzes in der

[1]) Rev. Asoc. bioquim. argent. **3**, Nr. 7, 5 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 479 (1939). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 21 (1938). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **238**, 385 (1938).

Oxydationsflamme erzeugten Perle [$Na_3Mn(PO_4)_2$]. Weiterhin löst sich das MnanIII-oxyd in gesättigter Weinsäurelösung mit roter Farbe; nach einiger Zeit tritt Zerfall durch Oxydation der Weinsäure ein, indem Ameisensäure und farbloses MnanII-tartrat entstehen.

Behandelt man das MnanII-MnanIV-oxyd (Mn_3O_4) mit heißer Salpetersäure, so entstehen durch Disproportionierung MnanII-nitrat und manganige Säure. Aus diesem Grunde färbt auch das MnanII-MnanIV-oxyd, wie es im Hausmannit vorkommt, eine essigsaure Benzidinlösung sofort tiefblau.

Es werden noch einige Reaktionen des MnanIV-oxyds erwähnt, wonach die vierwertige Form zur dreiwertigen Stufe reduziert wird. So bildet sich bei der Auflösung in heißer konz. Schwefelsäure das violettblau gefärbte MnanIII-sulfat unter Sauerstoffentwicklung. Auch beim Erhitzen mit Phosphorsäure erhält man die rotviolette Verbindung $H_3Mn(PO_4)_2$, indem elementarer Sauerstoff entweicht. Beim Übergießen des MnanIV-oxyds mit kalter Salzsäure entsteht eine braune Lösung, die MnanIV- und MnanIII-chlorid zugleich enthält; letzteres bildet sich aus jenem durch Chlorabspaltung und ist in Äther mit laubgrüner Farbe löslich; das Tetrachlorid bildet in Alkohol eine rötliche Lösung. Die erwähnten Reaktionen finden Anwendung auf den Nachweis des MnanIV-oxyds im Pyrolusit.

Die intensiv violettrote Lösung des Permanganat-Ions (MnO_4'), in dem das Mangan in der siebenwertigen Stufe vorliegt, kann nur mit Hilfe des Absorptionsspektrums einwandfrei vom dreiwertigen Mangan unterschieden werden, und zwar erhält man im gelben Gebiet drei und im grünen zwei Absorptionsstreifen. Weiterhin lösen sich übermangansaure Salze in konz Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe zu der Verbindung: $(MnO_3)_2SO_4$. Diese ergibt erst bei Zugabe von Essigsäure die charakteristische violette Lösung. Durch das Permanganat-Ion wird ferner schweflige Säure zu Schwefelsäure und Dithionsäure oxydiert, was mit Entfärbung der gesamten Flüssigkeit einhergeht. Der Verfasser hat diese Reaktionen zur Auffindung des siebenwertigen Mangans im rotvioletten Apatit auszuführen versucht; der Nachweis war jedoch nicht eindeutig.

An weiteren Mineralien sind Rotzinkerz, Mangan- und Kalkspat untersucht worden. Nähere Einzelheiten findet man in der Originalarbeit.

Das Permanganat-Ion wird von I. M. Korenman[1]) dadurch nachgewiesen, daß einige seiner Salze mit Salzen anderer Anionen charakteristische Mischkrystalle bilden. Versetzt man 1 Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit mit Rubidiumnitrat und einer Natrium- oder gesättigten Kaliumperchloratlösung, so fällt ein isomorphes Gemisch von Rubidiumpermanganat und -perchlorat aus. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,12 γ bei einer Grenzkonzentration von 1:25000, während jene für Rubidiumpermanganat selbst bei 4,5 γ liegt, wobei die Grenzkonzentration 1:660 ist.

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 938 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109, I, 4696 (1938).**

Noch empfindlicher gestaltet sich der Nachweis für ein Gemenge von Silbersulfat und -permanganat. In diesem Falle versetzt man die Urlösung nach Zugabe von Silbernitrat mit Natriumsulfat. Hierfür ist die Erfassungsgrenze gleich 0,01 γ bei einer Grenzkonzentration von 1:280000, während nur für Silberpermanganat allein die entsprechenden Werte 2,7 γ und 1:1100 lauten. Der Verfasser weist noch darauf hin, daß auf diese Weise auch das Sulfat-Ion neben größeren Mengen anderer Anionen, etwa dem Acetat-Ion, aufgefunden werden kann.

Eine neue Mikroreaktion auf Zink beschreiben E. B. Sandell, Dorothy M. Wishnick und Ethel L. Wishnick[1]). Der Nachweis wird als Zink-hydro-β-naphthochinolin-rhodanid in neutraler bis 2 n-schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Die Zusammensetzung der Komplexverbindung ist vermutlich: $(C_{13}H_9N)_2, H_2Zn(CNS)_4$. Zur Herstellung des Reagenses fügt man so lange 5—10%ige Kaliumrhodanidlösung zu einer 1%igen Lösung von β-Naphthochinolin in 0,1 n-Schwefelsäure, bis eine dauernde Trübung erscheint. Für die Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft, zu 1 Tropfen Zinksalzlösung 1 Tropfen des Reagenses zuzusetzen und die Niederschlagsbildung unter dem Mikroskop zu beobachten. Zunächst bilden sich feine Tropfen, die kurze Zeit danach in farblose, lanzettartige Krystalle von starker Doppelbrechung und paralleler Extinktion übergehen. Die Empfindlichkeit für Zink beträgt in 2 n-Schwefelsäure 1:200000, während sie in 2 n-salzsaurer Lösung das Verhältnis 1:100000 ergibt.

Beeinträchtigt wird die obige Reaktion weder durch Alkalien noch durch 1%ige Lösungen der Elemente As, Ni, Mn, CrIII, Al, CeIII, Be, Ba, Ca, Mg in n-Salzsäure. Bei Anwesenheit von Barium empfiehlt es sich, eine essigsaure Reagenslösung anzuwenden. Blei stört nicht, wenn man statt einer salzsauren eine essigsaure Untersuchungsflüssigkeit verwendet.

Die folgenden Elemente und Ionen liefern jedoch in 1%iger Lösung stets Niederschläge: Ag, Hg, Bi, CuII, Au, $PtCl_6''$, SnII, Sb, MoVI, WVI, VV, TlI, Co, FeIII, $UO_2^{\cdot\cdot}$ und NO_3'. Bei dieser Gelegenheit sei auf das unterschiedliche Verhalten von Kobalt und Nickel besonders hingewiesen.

Recht interessant ist das Verhalten des Cadmiums, dessen Hydro-β-naphthochinolin-rhodanid viel leichter löslich ist als das des Zinks. Die Verfasser haben festgestellt, daß Cadmiumgehalte unter 0,5% in zinkhaltiger Lösung keinen störenden Einfluß ausüben, wodurch der Zinknachweis besonders spezifisch wird.

Führt man die Zinkreaktion in 50% Phosphorsäure enthaltender Lösung aus, so stört auch ein EisenIII-Gehalt bis zu 1% keineswegs.

Eine Schnellmethode zur einwandfreien Feststellung von Aktivkalk (CaO) in kaustisch gebranntem Magnesit beschreibt F. Schwarz[2]). Durch Zugabe einer Ammoniumcitrat-Pufferlösung gelingt es, den p_H-Wert für Magnesia derart herabzusetzen, daß letztere durch einen im alkalischen Gebiet ansprechenden Indikator, wie Thymol-

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 204 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 126 (1938).

phthalein, nicht mehr angezeigt wird. Wird daher eine Probe des kaustisch gebrannten Magnesits auf einem Uhrglas oder Objektträger mit einigen Tropfen 0,33 n-Ammoniumcitratlösung befeuchtet und danach mit Thymolphthalein betupft, so färben sich nach einigen Sekunden die Kalkteilchen blau. Ihr Durchmesser von etwa 0,05 *mm* gestattet ein Auszählen unter dem Mikroskop.

Außer Magnesia werden unter den obigen Bedingungen auch Kalkspat und Dolomit durch Thymolphthalein nicht angezeigt.

Handelt es sich um den Nachweis von Kalk und Magnesia im Sintermagnesit, so nehmen die unvollständig versinterten Körner des Magnesiumoxyds beim Betupfen mit Phenolphthalein „Rotfärbung in Form winziger Ausblühungen" an.

Den Versuch, Magnesiumhydroxyd in Gegenwart von Barium-, Strontium- und Calcium-Ionen zu fällen, führen N. A. Tananajew und R. A. Lowi[1]) in der Weise aus, daß sie die Probeflüssigkeit mit einer an Kalk gesättigten Rohrzuckerlösung versetzen. Da diese gegen Luftkohlensäure hinreichend beständig ist, so tritt keine störende Abscheidung von Barium-, Strontium- und Calciumcarbonat ein. Fügt man daher zu 3 *ccm* der auf 60—70° C erhitzten, magnesiumhaltigen Lösung 5 *ccm* einer 5%igen Calciumsaccharat-Lösung, so entsteht sofort eine Opalescenz, aus der sich nach 7—10 Min. ein flockiger Niederschlag $[Mg(OH)_2]$ bildet.

In reinen Magnesiumlösungen kann man so noch 0,15 *mg* Magnesium in 5 *ccm* feststellen, in Gegenwart von Barium, Strontium und Calcium noch 2 *mg* Magnesium in 5 *ccm*.

Ammonium-Ionen setzt man in bekannter Weise mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin um, sodaß es mit einer 10%igen Calciumsaccharat-Lösung gelingt, noch 1,2 *mg* Magnesium in 5 *ccm* Flüssigkeit nachzuweisen.

Wie die Verfasser weiterhin bemerken, kann man nach Abscheidung von Barium, Strontium und Calcium mit Ammoniumcarbonat die gesamten Ammoniumsalze durch Formaldehyd zersetzen und das Magnesium mit Ammoniak als Hydroxyd niederschlagen.

Über den recht empfindlichen Nachweis des Lithiums als Lithium-EisenIII-perjodat berichten O. Pročke und R. Uzel[2]). Versetzt man 1 Tropfen der neutralen Untersuchungsflüssigkeit in einem Mikro-Reagensglas mit 1 Tropfen alkalischer EisenIII-perjodatlösung, so bildet sich, besonders beim Erwärmen im Wasserbad, eine gelblichweiße Fällung. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,25 γ Lithium bei einer Grenzkonzentration von 1:200000. Zur Herstellung des Reagenses löst man 2 *g* Kaliumperjodat in 10 *ccm* frisch bereiteter 2 n-Kalilauge und füllt die Lösung mit Wasser zu 50 *ccm* auf. Nach Zugabe von 3 *ccm* einer 10%igen Lösung von EisenIII-chloridhexahydrat bringt man die

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1112 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4506 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 105 (1938).

gesamte Flüssigkeit mit 2 n-Kalilauge auf ein Volumen von 100 *ccm*. Bemerkenswert ist, daß durch diese Art der Herstellung eine klare und haltbare Lösung entsteht.

Die Auffindung des Lithiums gelingt in Gegenwart von Kalium, Rubidium und Caesium; im Gegensatz hierzu müssen Ammoniumsalze verglüht werden. Während Natrium-Ionen aus reiner, gesättigter Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur nicht gefällt werden, erhält man jedoch nach Zugabe desselben Volumens an Reagenslösung bei 100° C einen Niederschlag, wenn mindestens 20 γ Natrium zugegen sind. In lithiumhaltiger Kochsalzlösung wird das Natrium sogar schon bei 40—50° C innerhalb weniger Sekunden nachgefällt. Die Verfasser steigern daher die Empfindlichkeit des Lithiumnachweises, indem sie die Probeflüssigkeit vor dem Zusatz von 2 Tropfen Reagenslösung noch mit 1 Tropfen gesättigter Kochsalzlösung versetzen. Bei gleichzeitiger Ausführung eines Blindversuchs beträgt die Empfindlichkeit 0,1 γ Lithium in 0,05 *ccm* Lösung.

Störende zweiwertige Ionen ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) entfernt man zweckmäßig durch Oxinlösung.

Über 1,5-Dinitro-2,7-β-naphtholsulfonsäure als empfindliches Reagens auf Kalisalze berichtet J. P. Wolotschnewa[1]). Ersteres ergibt in schwach saurer Lösung mit Kalium-Ionen einen in kaltem Wasser und besonders in Alkohol schwer löslichen Niederschlag. Von großem Nachteil ist jedoch, daß kleinste Mengen an Rubidium, Ammonium, Lithium, Kobalt, Nickel, Eisen und Kupfer die Reaktion beeinträchtigen, zumal die Rubidiumverbindung schwerer löslich ist als das Kaliumsalz. Auch stören größere Anteile an Blei-, Mangan-, Zink-, Magnesium- und Oxalat-Ionen. Natriumsalze beeinträchtigen nur in übergroßer Menge die Kaliumreaktion.

An Einzelheiten teilt der Verfasser mit, daß das Calciumsalz der 1,5-Dinitro-2,7-β-naphtholsulfonsäure durch EisenIII-chlorid eine dunkelrote Farbe annimmt. Weiterhin sind die durch Zink-, Magnesium-, Kalium-, Ammonium- und Natriumchlorid sowie durch Kaliumnitrat, Kalium- und Natriumsulfat erzeugten Niederschläge in Laugen löslich.

Quarz und Feldspat unterscheidet A. L. Engel[2]) in der Weise, daß er beide Mineralien mit einer Lösung, die 2 *g* Safranin O in 30 *ccm* Alkohol und 70 *ccm* Wasser enthält, anzufärben versucht. Hierbei wird nur der Feldspat gefärbt.

Über eine Methode, Chlor-, Brom- und Jod-Ionen durch Tüpfelreaktionen nebeneinander nachzuweisen, berichten C. Duval und G. Mazars[3]). Zur Auffindung müssen vier Reaktionen unabhängig voneinander ausgeführt werden. Reaktion I ist für alle drei Halogene gleichartig; Reaktion II ergibt den Nachweis für Brom oder Jod, Reaktion III für Chlor oder Brom und ReaktionIV für Chlor oder Jod.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 369 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1645 (1938). — [2]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. **3370**, 69 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3842 (1938). — [3]) Compt. rend. **207**, 862 (1938).

Zur Reaktion I benutzen die Verfasser ein mit Silber-EisenII-cyanid und Eisenvitriol behandeltes Tüpfelpapier, dessen Herstellung näher beschrieben wird. Bringt man 1 Tropfen einer Halogenidlösung auf das Papier, so bildet sich ein grünlichblauer Fleck von EisenII-EisenII-cyanid. Hierfür geben die Verfasser folgende Erklärung: Durch Umsetzung der Halogenidlösung mit Silber-EisenII-cyanid entsteht schwerer lösliches Silberhaloid, wodurch eine äquivalente Menge EisenII-cyan-Ion in Freiheit gesetzt wird. Das letztere reagiert sofort weiter auf Eisenvitriol unter Bildung von EisenII-EisenII-cyanid.

Infolge der reduzierenden Wirkung des EisenII-sulfats reagieren die freien Halogene Chlor, Brom und Jod sowie die Ionen: ClO_3', BrO_3', JO_3' in derselben Weise. Nicht gestört wird die Tüpfelreaktion durch die Anionen: F', CN', CNS', $Fe(CN)_6'''$, PO_4''', MoO_4''. Im Gegensatz hierzu wird die komplexe Phosphormolybdänsäure zu einer blauen Verbindung reduziert. Thiosulfat-Ionen, die bekanntlich mit Silbersalzen reagieren, zersetzt man durch Essigsäure.

Die Erfassungsgrenze beträgt je Halogen 0,1 γ.

Zur Ausführung der Reaktion II geben die Verfasser folgende Vorschrift: Man bringt 1 Tropfen Urlösung auf Silbercitratpapier und läßt ihn vorsichtig eintrocknen. Nachdem man das Papier 5 Min. lang in konz. Ammoniak eingetaucht hat, setzt man es einer elektrischen Lampe von 100 Kerzen Lichtstärke in einer Entfernung von etwa 20 *cm* aus. Nach dem Auswaschen wird es bei „vollem" Licht mit dem Entwickler Genol-Hydrochinon (révélateur génol-hydroquinone) entwickelt. Bei Anwesenheit von Brom oder Jod erhält man einen schwarzen Fleck auf bräunlichgelbem Untergrund. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,5 γ.

Für Reaktion III benötigt man auch Silbercitratpapier, auf das 1 Tropfen ursprüngliche Lösung aufgesetzt wird. Nach einer Belichtungszeit von 20—30 Sek. entwickelt man das Papier in konz. Eisenvitriollösung. Durch nachträgliches Eintauchen in n-Ammoniumhydroxydlösung bildet sich in Anwesenheit von Chlor und Brom ein schwarzer Fleck. Für die Erfassungsgrenze wird ebenfalls 0,5 γ angegeben.

Zur Ausführung der Reaktion IV benetzt man Silberbromidpapier mit 1 Tropfen Urlösung und entwickelt es nach einer Belichtungsdauer von 20 Sek. mit Genol-Hydrochinon. In diesem Falle entsteht nur in Gegenwart von Chlor und Jod-Ionen ein schwarzer bis grauer Fleck.

Über den Nachweis des Jod-Ions als Anilinperjodid berichtet I. M. Korenman[1]). Gibt man zu einem auf einem Objektträger befindlichen Tropfen der Probeflüssigkeit eine Auflösung von reinem Anilin in Schwefelsäure (1:4 oder 1:5), so bilden sich nach Zugabe von 2—3 Krystallsplittern Kaliumdichromat die Krystalle des Anilinperjodids: 6 $C_6H_5NH_2$, 3 H_2SO_4, HJ, J_4. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,22 γ Jod-Ionen bei einer Grenzkonzentration von 1:9000.

In bromidhaltigen Lösungen lassen sich noch 1,7 γ Jod- neben

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 936 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 126 (1938).

467 γ Brom-Ionen nachweisen, während in Anwesenheit von 270 γ Chlor- noch 0,45 γ Jod-Ionen erfaßt werden.

Den Nachweis von Chlorat-, Bromat- und Jodat-Ionen nebeneinander führen N. A. Tananajew und M. S. Woschtschinskaja[1]) in der Weise aus, daß sie eine Probe der Untersuchungsflüssigkeit mit Silbernitrat im Überschuß versetzen und filtrieren. Das Chlorat-Ion, das sich mit einem Teil der Bromat-Ionen im Filtrat befindet, wird durch Zugabe von Zinkstaub und Schwefelsäure vorsichtig reduziert, was 1 Min. beansprucht. Beim Aufkochen mit konz. Salpetersäure bildet sich ein Niederschlag von Silberchlorid, das auf die Anwesenheit von Chlorat-Ion deutet.

Nach gründlichem Auswaschen des zuerst erhaltenen, silberhaltigen Niederschlages ($AgJO_3$, $AgBrO_3$) behandelt man diesen anhaltend mit einer gesättigten Lösung von Kaliumjodat, so daß sich das Silberbromat allmählich zu schwerlöslichem Jodat umsetzt:

$$AgBrO_3 + JO_3' \longrightarrow AgJO_3 + BrO_3'.$$

Beschleunigt wird die Umsetzung durch Aufkochen. Gießt man die klare Flüssigkeit vom Niederschlag ab, so läßt sich in ihr das Bromat-Ion in folgender Weise auffinden: Nach Zugabe von konz. Salpetersäure und Mangannitrat und nach abermaligem Aufkochen entsteht eine braune Fällung von manganiger Säure, was auf die Oxydation des MnanII-Ions durch vorhandenes Bromat schließen läßt.

Um das Jodat-Ion einwandfrei nachzuweisen, fällt man es in einer neuen Probe mit Bariumchlorid und 1 Tropfen konz. Lauge bei Siedehitze aus. Der Niederschlag von Bariumjodat wird in Salzsäure (1:2) gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 1 *ccm* Schwefelsäure (1:4) und 2 *ccm* 0,5 n-Ammoniumrhodanidlösung versetzt. Das Auftreten einer gelben bis rotbraunen Färbung durch elementares Jod deutet auf Jodat-Ion. Natürlich wird durch Zusatz von Stärke die Empfindlichkeit erhöht.

Recht interessant ist, daß Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfat-Ionen den obigen Trennungsgang nicht beeinflussen. Für die Erfassungsgrenzen geben die Verfasser folgende Vergleichswerte an:

0,0076 *mg* $KClO_3$, wenn nur Chlorat-Ion anwesend ist,
0,83 „ $KBrO_3$, „ „ Bromat-Ion „ „
0,13 „ KJO_3, „ „ Jodat-Ion „ „

Sind alle drei Anionen gemeinsam vorhanden, so beträgt die Empfindlichkeitsgrenze des Chlorats 0,1 *mg* $KClO_3$.

Eine Feldprobe auf Phosphate führt M. C. Oakes[2]) in der Weise aus, daß er das zu prüfende Gestein mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat benetzt. Die Bildung eines gelben Niederschlages deutet auf Phosphorgehalt.

Eine neue Reaktion auf elementaren Schwefel gibt L. van Itallie[3]) an. Trägt man etwa 1 *mg* Schwefel in 4 n-Natronlauge ein,

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1118 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4693 (1938). — [2]) Econ. Geol. **33**, 454 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2307 (1938). — [3]) Pharm. Weekbl. **75**, 278 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4692 (1938).

so entsteht nach Zugabe von Pyridin eine rein blaue Färbung, die nach einiger Zeit in Grün und bei Vorhandensein größerer Schwefelmengen in Braun übergeht. Wendet man Aceton statt Pyridin an, so werden die Übergänge durch Hervortreten eines grünlichen Tones undeutlicher. Die Reaktion mit Pyridin gelingt auch mit Natriumsulfidlösung. Nach Ansicht des Verfassers werden die obigen Färbungen wahrscheinlich durch kolloidal gelösten Schwefel bedingt.

Eine einfache Ausführung der Heparprobe auf Schwefel in homogenen Bohrproben und kleinen Krystallen empfiehlt H. Meixner[1]). Nachdem man Soda am Ende eines Magnesiastäbchens zu einer Perle geschmolzen hat, wird letztere nach Eintauchen in Holzkohle wieder gut durchgeschmolzen. Die vorbereitete Soda-Kohle-Perle wird nach Eintauchen in die Substanzprobe wiederum in den Schmelzfluß versetzt und nach dem Erstarren wie üblich untersucht.

Für die Herstellung des Arsenspiegels auf trockenem Wege empfiehlt der Verfasser Schmelzpunktsröhrchen als geeignetes Gerät.

Kaustische Lösungen, wie etwa konz. Natronlauge, untersuchen O. S. Duffendack und R. A. Wolfe[2]) mit Hilfe der Spektroskopie auf Spuren der Elemente Pb, Cu, Fe, Mn, Al, Cr, Sr, Ca, Mg, Si. Um die von diesen Elementen ausgesandten Linien neben den Natriumlinien zu erkennen und auf Grund ihrer Intensität auch eine quantitative Bestimmung zu ermöglichen, müssen die kaustischen Flüssigkeiten in einem sehr konstanten, elektrischen Lichtbogen von hoher Spannung zwischen Kohleelektroden größter Reinheit verdampft werden. Es wird eine passende Apparatur entwickelt und beschrieben; zur Ausmessung der Linien benutzen die Verfasser ein geeignetes Spektralphotometer. Unter Zuhilfenahme bekannter Vergleichselemente werden Kurven für die Intensitätsverhältnisse passender Linienpaare in Abhängigkeit von der Konzentration empirisch bestimmt. Diese Kurvenbilder ermöglichen daher eine Auffindung und Bestimmung kleinster Konzentrationen der oben angeführten Elemente in jeder beliebigen Flüssigkeit.

Weitere Einzelheiten und zahlreiche Abbildungen findet man in der Originalarbeit.

Eine spezifische Tüpfelreaktion auf Phosgen beschreiben V. Anger und S. Wang[3]). Bekanntlich liefert Carbonylchlorid mit Phenylhydrazin das Diphenylcarbazid, das durch KupferII-Ionen violett gefärbt wird. Da jedoch Phenylhydrazin nicht unbegrenzt haltbar ist, haben die Verfasser in seinem zimtsauren Salz ein Reagens gefunden, das in jedem üblichen Lösungsmittel beständig ist. Versetzt man 1 Tropfen der Phosgenlösung in einem Mikrotiegel mit einem Körnchen zimtsauren Phenylhydrazins und nach 5 Min. mit 1 Tropfen Kupfervitriollösung, so färbt sich die Flüssigkeit je nach der Phosgenkonzentration rotviolett bis rosa.

---

[1]) Zentrbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 1938, S. 185; durch Chem. Zentrbl. 109, II, 2157 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 161 (1938). — [3]) Mikrochim. Acta 3, 24 (1938).

Besonders als Tüpfelreaktion ist diese Umsetzung sehr geeignet. Zu diesem Zweck tränkt man Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll Nr. 598g) mit 1%iger Kupfersulfatlösung und reibt es nach dem Austrocknen mit festem zimtsauren Phenylhydrazin ein. Auf das Reagenspapier bringt man 1 Tropfen Phosgenlösung und erhält nach Verdunstung des Lösungsmittels bei nachträglichem Betupfen mit Wasser den charakteristischen roten Fleck. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 γ Phosgen bei einer Grenzkonzentration von 1:50000.

Weitere Einzelheiten, insbesondere die Darstellung des zimtsauren Phenylhydrazins aus benzolischer Lösung, findet man in der Originalarbeit.

Die Handhabung von Chloropentammincobaltichlorid und Hexammincobaltichlorid als analytische Reagenzien beschreibt M. P. Babkin[1]). Nach einem kurzen Hinweis auf die Darstellung der beiden Komplexsalze gibt der Verfasser Reaktionen mit einigen Anionen bekannt. So liefert das erstere mit EisenII-cyaniden einen schokoladenbraunen Niederschlag und mit Oxalaten eine dunkelrote Fällung, während es mit Di- und Monochromaten orangegelbe bzw. zimtbraune Verbindungen eingeht. Mit Thiosulfat-Ion gibt es nur beim Erwärmen einen grünen Niederschlag.

Das Hexammincobaltichlorid liefert mit Oxalaten einen orangefarbenen Niederschlag, der in der Wärme einen gelblichen Ton annimmt; mit Mono- und Dichromaten gibt es auch eine orangefarbene Fällung, die im Gegensatz zum Oxalat-Ion sich beim Erhitzen löst.

Über die Zusammensetzung der komplexen Verbindungen kann der Verfasser keine sichere Auskunft geben.

Zur Erkennung einiger Schwermetall-Ionen wenden M. J. Schapiro und M. I. Rud[2]) eine alkoholische 2%ige Lösung von Phenylthiocarbamid an. Diese ergibt mit Silber-Ionen einen hellgelben, mit QuecksilberI-Ionen einen grauschwarzen und mit KupferII-Ionen einen weißen Niederschlag. In PalladiumII-, GoldIII- und PlatinIV-salzen werden gelbe Fällungen hervorgerufen. Durch die Mehrzahl der übrigen Kationen werden diese Reaktionen nicht gestört. Angaben über Empfindlichkeiten befinden sich in der Originalarbeit.

Zur Erfassung von Blei und Kupfer in Mengen von 1 γ und darunter bedienen sich H. A. Liebhafsky und E. H. Winslow[3]) des bekannten Dithizons. Die Untersuchungsflüssigkeiten werden wie üblich mit einer Auflösung von gereinigtem Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt; anschließend wird in dieser Phase das Absorptionsspektrum für das sichtbare Gebiet bestimmt. Wie die Verfasser festgestellt haben, gilt für diese kleinen Mengen das Beersche Gesetz. Zur Analyse einer Bleilösung, die keine anderen Kationen enthalten darf, wendet man 3 *ccm* an und übersättigt sie vor Zugabe der Dithizonlösung

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1901 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3045 (1937). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 140 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3579 (1938). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1966 (1937).

mit Ammoniak. Für die Bestimmung des Kupfers wendet man 1,5 *ccm* einer höchstens 0,0002%igen Lösung an, die 0,3 normal an Perchlorsäure ist. Weitere Einzelheiten ersieht man aus der Originalarbeit.

Über die Anwendung des Dithizons, dessen Darstellung kurz beschrieben wird, berichtet auch C. F. Miller[1]). Bekanntlich liefert Blei in cyankalischer Lösung mit einer 0,01%igen Auflösung in Tetrachlor- oder Schwefelkohlenstoff einen roten flockigen Niederschlag. Während durch Thallium und Zinn die Reaktion gestört wird, erfährt sie keine Beeinträchtigung durch Silber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon und Zink. Durch Zugabe von Chloroform ändert der Verfasser die Intensität der Färbung, die eine ungefähre Bestimmung des Höchst- und Mindestgehaltes an Blei ermöglicht.

Tüpfelreaktionen mit Hilfe von 18 Azofarbstoffen, die sich vom 8-Oxychinolin (Oxin) ableiten, untersuchen T. Boyd, E. F. Degering und R. N. Shreve[2]) in ihrer Anwendbarkeit zum Nachweis fast aller Metalle. Letztere liegen in 0,3%iger Lösung vor, und zwar dient als Lösungsmittel fast stets 20%ige Salpetersäure; nur ausnahmsweise, wie im Falle des Arsens, Antimons und Osmiums, werden 20%ige Salzsäure und 20%iges Königswasser benutzt.

Die Reagenzien selbst stellen die gesättigten Lösungen obiger Farbstoffe in 95%igem Alkohol dar. Zur Analyse versetzt man 1 Tropfen der Reagenslösung auf einem Tüpfelpapier oder auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tropfen Metall-Lösung und beobachtet die durch letztere hervorgebrachte Verfärbung.

In ihrer sehr ausführlichen Untersuchung über diese Reaktionen kommen die Verfasser zu dem Ergebnis, daß die meisten Metalle sich nicht eindeutig oder gar nicht nachweisen lassen. Nur Quecksilber, Palladium und Vanadin liefern mit einigen der erwähnten Farbstoffe (s. Tabelle V, S. 127) charakteristische Reaktionen. Die Palladiumsalze der Farbstoffe sind im Gegensatz zu den Quecksilbersalzen gegen Chlorwasserstoffsäure beständig. Im allgemeinen wirken Chlor-Ionen hinderlich auf obige Reaktionen.

Es ist noch zu bemerken, daß die durch 5-(3-chlorophenylazo)-Oxin mit Palladium-Ion erzeugte rote Färbung durch Salzsäure in Braun umschlägt. Weiterhin stört die Anwesenheit des Kupfers die durch 5-(4-arsenophenylazo)-Oxin hervorgebrachte Färbung des Quecksilbers.

Nähere Einzelheiten, die teilweise in Tabellen niedergelegt sind, findet man in der Originalarbeit.

Eine Berichtigung früherer Angaben[3]) geben A. Saifer und J. Hughes[4]). Danach wird durch unreines Dioxan nicht nur aus neutraler, sondern auch aus gepufferter Kaliumjodidlösung (p_H-Wert 8,4) elementares Jod in Freiheit gesetzt. Vermutlich bilden Dioxan und Jod ein Oxoniumsalz. Unter Zuhilfenahme eines photoelektrischen Colorimeters kann man noch 0,1—0,5 *mg* Jod quantitativ erfassen.

[1]) Chemist-Analyst **26**, 55 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4211 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 606 (1938). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 241 (1937). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **121**, 801 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4694 (1938).

Tabelle V.

Azofarbstoff	Zu erfassendes Ion	Tüpfelpapier	Tüpfelplatte	Bemerkungen
5-(2-oxyphenylazo)-Oxin	$Pd^{\cdot\cdot}$	olivgrün	olivgrün	beim Stehenlassen purpurfarben
5-(3-oxyphenylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	violettrot	violettrot	wird zerstört durch Salzsäure
	$Pd^{\cdot\cdot}$	violettrot	violettrot	
5-(2-chlorophenylazo)-Oxin	$Pd^{\cdot\cdot}$	orangerot	orangerot	
5-(3-chlorophenylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	rotviolett	orangerot	wird zerstört durch Salzsäure
	$Pd^{\cdot\cdot}$	rot	rot	wird braun durch Salzsäure
5-(4-chlorophenylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	orangerot	orangerot	wird zerstört durch Salzsäure
5-(3-tolylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	violettrot	rot	wird zerstört durch Salzsäure
	$Pd^{\cdot\cdot}$	violettrot	rot	
5-(4-arsenophenylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	orangefarben	orangerot	wird durch Salzsäure zerstört und durch $Cu^{\cdot\cdot}$ gestört
5-(8-oxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-Oxin	$Hg^{\cdot\cdot}$	rotviolett	rotviolett	wird zerstört durch Salzsäure
5-(benzidinmonoazo)-Oxin	$Pd^{\cdot\cdot}$	gelborange	gelborange	beim Stehenlassen brauner Niederschlag
	$VO_2^{\cdot}$ VO_3'	glänzendgelbgrün	gelb	

Über Färbungen, die durch Formaldoxim in Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Mangansalzen hervorgerufen werden, berichtet G. H. Wagenaar[1]). Die durch Mangan erzeugten Farben sind so intensiv orangebraun, daß sie sogar eine quantitative Bestimmung dieses Metalles in Wasser und Eisensorten zulassen. Umgekehrt dienen Mangan-Jonen in Gegenwart von Hydroxylamin als empfindliches Reagens auf Formaldoxim.

Weitere Einzelheiten findet man in der Originalarbeit.

Über Reaktionen des Dimethyl- und Diäthyl-aminophenylimino-camphers zum Nachweis des Quecksilbers be-

[1]) Pharm. Weekbl. **75**, 641 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2000 (1938).

richtet M. Singh[1]). Eine 1%ige alkoholische Lösung des Dimethylaminophenyliminocamphers liefert mit QuecksilberII-Ionen eine tief scharlachrote Färbung. Während Silber und Wismut nur ein schwaches Rosa mit Bildung eines weißen Niederschlages ergeben, bleiben die Ionen: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot(\cdot)}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ ohne Einwirkung auf Dimethylaminophenyliminocampher.

Der Diäthylaminophenyliminocampher ergibt mit QuecksilberI- und II-Ionen eine tiefviolette Färbung, die beim Durchleiten von Sauerstoff zerstört wird. Sie tritt jedoch nach Zugabe des Reagenses erneut auf. Bringt man 1 Tropfen einer Quecksilbersalzlösung auf einen Papierstreifen, der vorher mit einer 0,5%igen Reagenslösung getränkt und danach an der Luft getrocknet worden ist, so beobachtet man einen rosafarbenen Fleck, der durch Ammoniakdämpfe jedoch entfärbt wird. Die Empfindlichkeit beträgt 1 *g* QuecksilberII-chlorid in 50000 *g* Wasser.

Über mikroskopische Bilder, die einige Anionen mit 1,2-Dinitrotetramminkobalt^{III}-nitrat (Flavocobaltinitrat) ergeben, berichten W. A. Hynes und L. K. Yanowski[2]). Unter Anwendung einer gesättigten Lösung, die etwa 0,1 molar ist, erhalten die Verfasser die in Tabelle VI, S. 129, aufgezeichneten Reaktionen.

Recht interessant ist das Verhalten einer 1%igen Lösung von Silicowolframsäure, die mit obigem Reagens ein Krystallkonglomerat von quadratisch endenden Nadeln ergibt. Die Ausdehnung der letzteren ist so groß, daß ein genaues Mikroskopieren ohne Anwendung eines Deckglases nicht möglich ist. Die Erfassungsgrenze beträgt 20 γ Silicowolframsäure.

Nicht charakteristische Krystalle erhält man mit freier Bernsteinsäure, sowie mit Kaliumsulfat, -bifluorid, Natriumsulfit, -thiosulfat, -jodid, -oxalat.

Trübungen nicht krystalliner Art entstehen mit: Phosphormolybdänsäure, -wolframsäure, Ammoniummolybdat, Alkalichlorat, -eisen^{II}- und III-cyanid, sowie mit: Alkaliarsenit, -arsenat, -pyroantimonat, -metavanadat, -tellurit, -tellurat, -wolframat, -phosphormolybdat, -phosphorwolframat und -xanthat (oder -xanthogenat).

Keinerlei Reaktionen wurden beobachtet mit: Bor-, Oxal-, Wein-, Citronen-, Äpfel-, Malon-, Ameisen-, Benzoe-, Salicyl-, Sulfanil-, Naphthion- und Harnsäure, wie auch mit: Alkalifluorid, -perchlorat, -bromid, -bromat, -jodat, -bijodat, -permanganat, -selenit, -nitrat, -nitrit, -kobalt^{III}-hexanitrit, ferner mit: Alkaliazid, -nitroprussid, -rhodanid, -monohydrophosphat, -pyrophosphat, -orthovanadat, -bicarbonat, -silicat, -metaborat, -tetraborat, -borotartrat, -tartrat, -bitartrat, -citrat, -succinat, -acetat, -formiat, -benzoat und -salicylat.

Weitere Einzelheiten sowie zahlreiche Abbildungen ersieht man aus der Originalarbeit.

---

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **15**, 402 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1013 (1939). — [2]) Mikrochemie **23**, 280 (1938).

Tabelle VI.

Anion	Krystallform bzw. -bildung	Erfassungsgrenze γ
CrO_4'', 1%ige Lösung . . . . (16,7 *mg* K_2CrO_4/*ccm*)	farnkrautähnlich; nach 1 Min.	2
Cr_2O_7'', 1%ige Lösung . . . . (13,6 *mg* $K_2Cr_2O_7$/*ccm*)	Pyramiden; nach 2 Min. . .	2
HSO_4', 1%ige Lösung . . . . (14 *mg* $KHSO_4$/*ccm*)	Zwillingsprismen; unmittelbar	20
HSO_3', 1%ige Lösung . . . . (12,8 *mg* $NaHSO_3$/*ccm*)	federartig; nach 7 Min. . . .	200
S_2O_6'', 1%ige Lösung . . . . (15,1 *mg* $Na_2S_2O_6 . 2\,H_2O$/*ccm*)	farnkrautähnliche Büschel von Prismen; nach 8 Min. .	200
S_2O_8'', 1%ige Lösung . . . . (11,8 *mg* $(NH_4)_2S_2O_8$/*ccm*)	halmähnlich, an den Rändern verzweigt; nach 9 Min. . .	200
SeO_4'', 1%ige Lösung . . . . (13,2 *mg* Na_2SeO_4/*ccm*)	Zwillingsprismen; nach 3 Min.	200
SiF_6'', gesättigte Lösung . . . (etwa 1 *mg* Na_2SiF_6/*ccm*)	Stäbchen; nach 6 Min. . . .	20
CO_3'', 1%ige Lösung . . . . (17,7 *mg* Na_2CO_3/*ccm*)	lange Nadeln; nach 8 Min. . .	200
Sulfosalicylat-Ion, 1%ige Lösung freier Säure	Büschel feiner Stäbchen mit quadratischer Endfläche; nach 4 Min.	100

Den Einfluß löslicher Bromide auf Silberchlorid in Gegenwart löslicher Chloride untersuchen I. M. Kolthoff und H. C. Yutzy[1]). Da Silberbromid schwerer löslich ist als Silberchlorid, so ist anzunehmen, daß das letztere sich beim Schütteln mit gelösten Bromiden umsetzen wird. Wie Versuche ergeben, tritt stets eine geringe Umsetzung ein. Zur Feststellung, ob ein Gleichgewicht zwischen Silberchlorid und Silberbromid oder eine Mischkrystallbildung vorliegt, ist die dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Beziehung:

$$\frac{[Cl'] \text{ gelöst}}{[Cl'] \text{ gebunden}} = K' \cdot \frac{[Br'] \text{ gelöst}}{[Br'] \text{ gebunden}}$$

näher geprüft worden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Gleichgewichtskonstante K' sich stetig mit der Schütteldauer änderte. Die Verfasser folgern daher, daß sich das Silberchlorid mit Brom-Ionen zuerst nur an

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 59, 2029 (1937).

der Krystalloberfläche zu Silberbromid umsetzt. Das entstandene Silberbromid „zerreißt" anschließend das Gitter der nächsten Silberchloridschicht und macht sie so einer weiteren Umsetzung zugänglich.

An Hand der Löslichkeitsprodukte der Schwermetallsulfide berechnet L. W. Seljach[1]) die p_H-Werte zur Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung. Die Einstellung erfolgt in einfacher Weise mit dem Bognerschen Universalindikator und mit Kresolrot.

Auf Grund des Krystallisationsvermögens einiger Substanzen nimmt A. C. Shead[2]) ihre Identifizierung vor. Besonders eignen sich hierzu achteckige, tafelförmige Krystalle. Schon durch Bestimmung vier geeigneter Innenwinkel ist die genaue Festlegung eines Achteckes und hiermit auch einer bestimmten Substanz möglich. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Silberdichromat und Cinchophen-Chlorhydrat.

Weitere Einzelheiten, sowie zahlreiche Abbildungen bringt die Originalarbeit. O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs.

Literatur. Erna Brennecke, Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. 234 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. Preis geb. RM. 22.—.

Als Band 41 der von Wihelm Böttger herausgegebenen bekannten Sammlung „Die chemische Analyse" ist das vorliegende Buch erschienen, das der Herausgeber dem Andenken von Karl Daniel gewidmet hat. Bekanntlich hat dieser verdiente Forscher sich gerade mit der Verwendbarkeit des Schwefelwasserstoffs als Reagens zur Bestimmung und Trennung von Kationen und Schwermetallen beschäftigt.

Solange man mit Schwefelwasserstoff als Reagens arbeitet, solange hat man seine unangenehmen Eigenschaften empfunden. Trotz aller Versuche, den Schwefelwasserstoff auszuschalten und durch andere Reagenzien zu ersetzen — es sei hier vor allem an die Arbeiten von G. Vortmann erinnert, der ja einen Gang zur Analyse ohne Schwefelwasserstoff ausgearbeitet und empfohlen hat —, ist der Schwefelwasserstoff auch heute noch ein unentbehrliches Reagens.

Das vorliegende Buch behandelt zunächst kurz, aber ausreichend, die Reagenzien selbst, den Schwefelwasserstoff und die Ammonium- und Alkalisulfide. In dem zweiten großen Kapitel, das den Hauptteil des Buches bildet, wird das Verhalten der Sulfide bei Einzelbestimmungen und Trennungen geschildert, und zwar nach Elementen geordnet. Im dritten Abschnitt werden allgemeine Angaben über die Sulfidfällungen

---

[1]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 7, 39 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 665 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 662 (1938).

gebracht, über die Art der Niederschlagsbildung, das Ausmaß der Umsetzungen, die Fällbarkeit der nicht eingehender behandelten Elemente und über Trennungen mit Hilfe von Sulfidfällungen. Ein besonderes Kapitel ist der Ausführung von Sulfidfällungen gewidmet, während das Schlußkapitel den Nachweis und die Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfidschwefel behandelt. In einem kurzen Anhang werden Angaben gemacht über Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukte von Metallsulfiden, über das Verhalten der wichtigsten Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe gegenüber Ammonium und den Ammonium-Sulfiden und schließlich über die Verwendung der Sulfidbildung für colorimetrische Bestimmungen. In einem Schriftenverzeichnis sind u. a. die auf Anregung und unter Leitung von K. Daniel entstandenen Dissertationen aufgeführt, die mit den Schwefelwasserstoffarbeiten in Zusammenhang stehen. Außerdem sind auch die sonstigen benutzten Dissertationen angegeben. Im übrigen ist die Literatur jeweils in Anmerkungen mitgeteilt. Das sorgfältig durchgearbeitete Buch — die Verfasserin ist eine Schülerin von Wilhelm Böttger — stellt eine wesentliche Bereicherung der Sammlung „Die chemische Analyse" dar.

C. A. Rojahn † (Autenrieth-Rojahn), Quantitative chemische Analyse. Durchgesehen von O. Keller. 6. verbesserte Auflage. 256 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 11.—.

Die 5. Auflage dieses bekannten Buches hat C. A. Rojahn † neu gestaltet[1]). Er hatte auch die 6. Auflage, die notwendig wurde, fast fertiggestellt, als der Tod ihn allzufrüh seiner Arbeit entriß. O. Keller hat nun die Aufgabe übernommen, das vorliegende Manuskript für die 6. Auflage durchzusehen und druckfertig zu machen. Erhebliche Änderungen sind dabei vermieden worden. Es genügt hier der Hinweis auf das Erscheinen der neuen Auflage. R. Fresenius.

Die Bestimmung von Calcium neben Phosphor führen R. C. Wiley und A. Yedinak[2]) in der Weise durch, daß sie den Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat aus salpetersaurer Lösung fällen. Das Filtrat wird nach Abstumpfen mit Ammoniak durch Zugabe von Essigsäure schwach angesäuert und das in der Lösung enthaltene Calcium in bekannter Weise mit Ammoniumoxalat ausgefällt. Geringe Mengen Eisen stören nicht, da dieses als komplexes Ammoniumdoppeloxalat in der Lösung verbleibt. O. Fuchs.

Zur quantitativen Trennung des Titans und Zirkons von den meisten übrigen Elementen, besonders von Eisen, wenden C. T. Simpson und G. C. Chandlee[3]) p-Oxyphenylarsinsäure an. Diese bildet mit Titan und Zirkon in verdünnter, mineralsaurer Lösung Niederschläge, die beim Veraschen und Glühen die Dioxyde hinterlassen. In Gegenwart von Wasserstoffperoxyd gelingt auch die Trennung des Titans vom Zirkon,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 87, 213 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 322 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 642 (1938).

indem das erstere als Pertitansäure in Lösung bleibt, während Zirkon ausgefällt wird.

Nähere Einzelheiten, insbesondere über die Einhaltung der Konzentrationen an freier Mineralsäure ersieht man aus der Originalarbeit.

O. Fuchs.

Über die Oxydation des Vanadins in stark alkalischem Medium, besonders in Gegenwart von Cer, Kobalt und Mangan, berichtet O. Tomiček[1]). Er kommt zu dem Ergebnis, daß eine potentiometrische Titration nicht möglich ist. In Anwesenheit von Vanadin gelingt auch die quantitative Erfassung des Tellurs nicht. O. Fuchs.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. A. Beythien, Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. 602 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 40.—.

Auf die 1. Auflage dieses ausgezeichneten Buches ist an dieser Stelle[2]) nachdrücklich hingewiesen worden. In der nach etwa 8 Jahren vorliegenden neuen Auflage sind, vielfachen Wünschen entsprechend, die meisten Abschnitte mit einem Hinweis darauf eingeleitet, auf welche Arten der Verfälschung und Zersetzung bei der amtlichen Lebensmittelkontrolle besonders zu achten ist. Dabei sind aber auch diejenigen Methoden beibehalten worden, die zur Lösung der sonstigen Aufgaben, die den amtlichen und privaten Laboratorien tagtäglich gestellt werden, unentbehrlich sind. Daß das Buch den Fortschritten der Wissenschaft und den Änderungen in der Gesetzgebung in jeder Weise gerecht wird, braucht hier kaum hervorgehoben zu werden. Das Buch gehört in die Bücherei jedes deutschen Lebensmittelchemikers.

W. Kittel, W. Schreiber, W. Ziegelmayer, Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung. 337 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 5.—.

Das vorliegende Buch, das gerade in der heutigen Zeit besondere Beachtung verdient, bringt nicht nur die wissenschaftlichen Grundlagen der Ernährung, sondern gibt auch einen Überblick über die Truppenverpflegung und über Küchentechnik. Auf alle Fragen der Ernährung und der Massenverpflegung, gleichviel welcher Art sie sein mögen, gibt das Buch Antwort. Für diejenigen Stellen, die sich mit der Ernährung und Verpflegung von Formationen zu befassen haben, ist daher das Buch von besonderem Wert, aber auch der Nahrungsmittelchemiker wird in manchen Fällen für ihn nützliche Angaben finden, wenn naturgemäß auch die Analyse überhaupt nicht berührt wird.

---

[1]) Angew. Chem. **51**, 748 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 140 (1931).

Georg W. A. Brischke, Betriebsstörungen bei der Bierbereitung. Ein Ratgeber bei der Behebung. 347 Seiten. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1939. Preis geb. RM. 13.—.

Das vorliegende Buch ist kein analytisches und trotzdem wird es für jeden Lebensmittelchemiker von Interesse sein, der sich mit der Untersuchung von Bier zu befassen hat, denn gerade die Betriebsstörung wird Veranlassung sein zu auffälligen Untersuchungsergebnissen. Und dann ist die Kenntnis dieser Betriebsstörung für die Aufklärung des betreffenden Falles von wesentlicher Bedeutung. Während es zur Unterstützung der Arbeiten in den Brauereilaboratorien seit längerer Zeit ausgezeichnete Lehrbücher gibt, fehlte es bisher an einem solchen, das die praktische Betriebskontrolle betrifft. Diesem Mangel soll das vorliegende Buch zu einem erheblichen Teil abhelfen. R. Fresenius.

Fettuntersuchung. Eine vereinfachte Bestimmung des Unverseifbaren beschreiben J. Großfeld und K. Höll[1]) bzw. J. Großfeld[2]). *Arbeitsvorschrift* A: 5,00 *g* Fett werden in einer 100 *ccm*-Standflasche der abgebildeten Form mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und 3 *ccm* 47%iger Kalilauge 5 Min. am Rückflußkühler verseift. Nach dem Erkalten auf etwa 30—40° behandelt man die Seifenmischung mit genau 50 *ccm* reinstem Petroläther (Siedepunkt 60—70°), verschließt mit einem Bunastopfen und mischt. Dann versetzt man mit 20 *ccm* Wasser, verschließt wieder und mischt etwa 30mal. Man läßt jetzt bis zum nächsten Tag stehen und entnimmt dann mittels Druckpipettierung (siehe Abb. 5) 25 *ccm* Fettlösung, die man in einem gewogenen 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen vom Lösungsmittel befreit und nach einstündiger Trocknung bei 105° wägt. Der mit 35 multiplizierte Wert liefert die Fraktion p des Unverseifbaren in Prozenten des Fettes. — *Arbeitsvorschrift* B: 2,50 *g* desselben Fettes werden in einer 300 *ccm*-Standflasche obiger Form wie oben mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und 1 *ccm* 47%iger Kalilauge 5 Min. verseift.

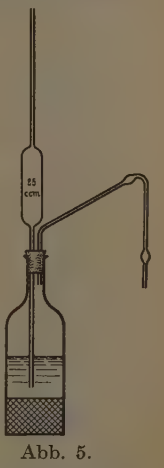

Abb. 5.

Dann behandelt man mit 200 *ccm* reinstem Petroläther und verfährt weiter wie unter A, nur werden hier nicht 20 *ccm*, sondern 12,5 *ccm* Wasser zugesetzt. Aus der Petrolätherlösung pipettiert man etwa 150 *ccm* in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen und schüttelt nach Zusatz von 20 *ccm* 0,01 n-Natron- oder Kalilauge kräftig durch. Man läßt jetzt über Nacht stehen, pipettiert genau 100 *ccm* ab und wägt wie oben den vom Lösungsmittel befreiten Rückstand. Der erhaltene Wert, multipliziert mit 73,4, liefert Fraktion q des Unverseifbaren in Prozenten des Fettes. Aus den Werten p und q erhält man für eine Reihe von Fetten Aufschluß darüber, ob der gewogene Rückstand die Grenze

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 478 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 513 (1938).

für Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen überschritten hat oder nicht (vgl. nachfolgende Tabelle). Aus den Formeln der Tabelle lassen sich die Gehalte an Kohlenwasserstoffen, Stearinen und Unverseifbarem berechnen. — An Kohlenwasserstoffen wurden im Leinöl 0,22, im Erdnußöl 0,11, im Olivenöl 0,78%, im Schweinefett, Cocosfett, Butterfett und in gehärtetem wie ungehärtetem Walöl keine nennenswerten Mengen gefunden. — An Unverseifbarem enthielt Schweineschmalz 0,63, Cocosfett 0,31, Butterfett 0,80, gehärtetes Walöl 1,05, Leinöl 1,26, Erdnußöl 0,54 und Olivenöl 1,24%. Kakaofett enthielt nur sehr geringe Mengen (0—0,09%) Kohlenwasserstoffe und 0,42—0,60%, im Mittel 0,53% Unverseifbares. Kakaoextraktionsfett zeichnet sich durch seinen Gehalt an Kohlenwasserstoffen (0,54—0,90%) und durch größere Menge Unverseifbares aus (1,88—2,77%). Nach Vorschrift A erhält man bei Kakaobutter Werte von 4,1—5,8 *mg*, bei Kakaoextraktionsfett solche von 26,6—39,7 *mg*. Diese Werte bzw. ihre Umrechnung auf Prozente des Fettes schlägt der Verfasser als Kennzahl für die Reinheitsprüfung von Kakaobutter vor.

Berechnungsformeln.

Gegenstand	Allgemeine Formel	Formel für Cocosfett
Kohlenwasserstoff	$x = 1{,}54\,p - 0{,}54\,q$	$x = 2{,}16\,p - 1{,}16\,q$
Stearin	$y = 2{,}08\,(q - p)$	$y = 2{,}63\,(q - p)$
Unverseifbares	$x + y = 1{,}54\,q - 0{,}54\,p$	$x + y = 1{,}47\,q - 0{,}47\,p$

K. A. Pelikan und J. D. v. Mikusch[1]) haben das Verfahren von S. H. Bertram[2]) für Fettsäuren mit einem Gehalt an Unverseifbarem von weniger als 2% modifiziert: 5 *g* Fett werden mit 75 *ccm* alkoholischer 2 n-Kalilauge ½ Stde. verseift; die Lösung wird mit 50 *ccm* Wasser in eine Porzellanschale übergespült und bis zum Festwerden der Seife eingedampft. Man nimmt wieder mit 100 *ccm* Wasser auf und dampft bis zum Verschwinden des Alkohols ein. Den Rückstand bringt man auf 100 *ccm* und erwärmt ihn bis zum Klarwerden der Lösung mit 5 *ccm* 50%iger Kalilauge. Man setzt dann nach dem Abkühlen 35 *g* Kaliumpermanganat in etwa 750 *ccm* Wasser zu und läßt über Nacht stehen. Nach 12 Stdn. setzt man 50%ige Schwefelsäure und konz. Kaliumsulfitlösung zu und erhitzt fast zum Sieden. Man schüttelt nach dem Erkalten dreimal mit je 50 *ccm* Petroläther aus und wäscht die Auszüge dreimal mit je 50 *ccm* Wasser. Der Petroläther wird dann abdestilliert und der Rückstand mit Ammoniak und 200 *ccm* heißem Wasser behandelt. Nach erfolgter Lösung setzt man 30 *ccm* 10%ige Ammoniumchloridlösung zu. Man erhitzt zum Sieden, kühlt ab und filtriert durch Watte. In einem Kolben zerlegt man den Filterrückstand mit wenig 50%iger Schwefelsäure. Bis zur Abscheidung der Fettsäuren wird erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man Ammoniak im

[1]) Oil and Soap **15**, 149 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3761 (1938). — [2]) Ztschrft. deutsch. Öl- u. Fett-Ind. **45**, 733 (1925); vgl. diese Ztschrft. **79**, 311 (1930).

Überschuß zu und löst die Fettsäuren. Hierauf wiederholt man Fällung und Filtration. Die dann abgeschiedenen Fettsäuren werden in Petroläther gelöst; die Lösung wird dreimal mit Wasser gewaschen und in einen Extraktionskolben filtriert. Der Petroläther wird abdestilliert und der Rückstand bei 105—110° bis zur Konstanz getrocknet. Der Gehalt an höher gesättigten Fettsäuren ergibt sich aus nachstehender Gleichung: $G = (^{100}/S) \cdot [W - (JW/_{90})]$, in der G die gesättigten Fettsäuren in Prozenten, W das Gewicht der isolierten Fettsäuren, J die Jodzahl der isolierten Fettsäuren, S das Gewicht der Probe bedeutet. Bei Fettsäuregehalten über 2% wird die Seifenlösung mit 50 *ccm* Petroläther extrahiert und dann, wie beschrieben, verfahren.

Zum Nachweis von Pferdefett in Mischungen mit Schweine-, Rinder- und Hammelfett gibt B. Paschke[1]) folgende *Arbeitsvorschrift*, die auf dem hohen Linolensäuregehalt des Pferdefettes beruht: 10 *g* Fett werden am Rückflußkühler ½ Stde. verseift, dann werden 80 *ccm* Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und noch warm im Scheidetrichter mit 15 *ccm* 5 n-Schwefelsäure, 250 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung und 50 *ccm* Äther versetzt. Man schüttelt gut durch und läßt nach 10 Min. die wäßrige Flüssigkeit ab. Die Ätherschicht wird dreimal mit je 15 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. 5 *ccm* der filtrierten Ätherlösung werden zur Bromierung in ein 50 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen pipettiert, verkorkt und mit 5 *ccm* reinem Äther, die sich gleichfalls in einem Erlenmeyerkolben befinden, in einer Gefriermischung auf mindestens —15° gekühlt. Zu dem reinen Äther gibt man jetzt 0,45 *ccm* Brom aus einer Bürette zu und gießt diese vorher nochmals gekühlte Bromlösung in 5—6 Anteilen innerhalb 1—2 Min. zu der ätherischen Fettsäurelösung. Die Temperatur von 0° darf nicht überschritten werden. Anschließend stellt man noch 10 Min. in die Gefriermischung und läßt darauf 15—18 Stdn. bei 5—10° stehen. Ehe man das gebildete Hexabromid abfiltriert, läßt man die Lösung sich auf 13—15° erwärmen. Hierauf wird durch ein gewogenes Allihnröhrchen filtriert und der Niederschlag zweimal mit 3 *ccm* Äther von —10° ausgewaschen. Der Niederschlag muß ständig von Flüssigkeit bedeckt sein. Nunmehr trocknet man bei 100° im Trockenschrank und wäscht nach dem Erkalten nochmals die letzten Reste Fettsäuren mit Äther aus. Nach weiterem einstündigen Trocknen bei 100° wird zurückgewogen. Eine genaue Bestimmung der angewendeten Fettsäuremenge erübrigt sich, da die in Frage kommenden Hexabromidmengen sehr klein sind. Während die Hexabromidmenge von 1 *g* Schweinefett, Rinderfett und Hammelfett nur etwa 3 *mg* beträgt, zeigt Pferdefett Werte von über 40 *mg* (41,2 *mg*), was 1,51% Linolensäure entspricht.

Nach A. Wlassow[2]) ist die von F. Wiedmann[3]) abgeänderte Kreis-Reaktion[4]) als Schnellmethode zur Bestimmung der Ungenieß-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 476 (1938). — [2]) Kriegssanitätswesen (russ.) 1938, S. 71; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1878 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 8, 136 (1904). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 237 (1905).

barkeit tierischer Speisefette sehr wohl geeignet. Diese Reaktion ist an Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der organoleptischen Methode überlegen.

W. Trappe[1]) weist darauf hin, daß bei Einhaltung nicht zu langer Reaktionszeiten mit der Methode von H. P. Kaufmann in einfacher Weise Addition von Halogen an die Doppelbindungen ohne störende Substitution erzielt wird.

M. Dechigi[2]) ist der Meinung, daß eine Verminderung des normalen Wassergehaltes der Butter wie auch der negative Ausfall der Prüfung auf Peroxydasen und Aldehydasen auf eine Fälschung der Butter durch Margarine hindeutet.

Zur Messung der Streichfähigkeit der Butter beschreibt G. W. Scott Blair[3]) einen Apparat, bei dem der Kompressionsgrad von Butterzylindern gemessen wird. Aus den erhaltenen Werten wird die mittlere Viscosität berechnet. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Zum Nachweis von Fischölen und Tranen in Leinöl empfiehlt E. Percs[4]) eine Methode, die auf der Unlöslichkeit der Lithiumseife der Clupanodonsäure in Wasser beruht: Man löst 2 Tropfen Leinöl in 5 *ccm* Aceton, schüttelt mit 0,05 *g* Lithiumcarbonat, setzt 10 *ccm* destilliertes Wasser zu und filtriert in ein 100 *ccm*-Kölbchen durch ein feinstes Filter. Das Filtrat wird mit Wasser bis zum ausgefällten Kolbenhals aufgefüllt. Bei Anwesenheit von Tran ist die Lösung trüb, sodaß man durch den Kolbenhals keine Zeitungsbuchstaben erkennen kann, im anderen Fall ist die Lösung nur opalescierend, aber nicht trüb.

A. F. Nelson, P. De Courcy, H. Matthews und C. J. Robertson[5]) machen einige Bemerkungen zur Bestimmung von Glycerin in Fetten. Um eine bessere Verseifung zu gewährleisten, erprobten sie Katalysatoren wie Stearin, Bentonit und α-Naphthol und unterzogen die Verseifung im Cariusrohr einer Nachprüfung. Nach den Versuchen der Verfasser ist die Verwendung von α-Naphthol nicht geeignet. Bei Stearin und Bentonit wird die Verseifungszeit bei 100—105° auf 20 Min. herabgesetzt. 4,0 *g* Fett werden in einem 100 *ccm*-Extraktionskölbchen mit 0,16 *g* Stearin, bei Cocosfett und Talg mit 0,20, bei gehärtetem Baumwollsamenöl mit 0,40, bei Baumwollsamenöl mit 0,60 *g* Bentonit versetzt. Man erwärmt die Proben mit Stearin 3 Min. bei Talg und Cocosfett auf 160—165°, bei gehärtetem Baumwollsaatöl auf 140 bis 145°, bei gewöhnlichem Baumwollsaatöl auf 110—112°, während die Proben mit Bentonit auf 100—105° zu erwärmen sind. Man mischt dann mit 4 *ccm* 50%iger Kalilauge und erwärmt im Trockenschrank auf 105°. Nach 20 Min. kann die Glycerinbestimmung erfolgen. Zur Verseifung im Cariusrohr werden 5 *g* Fett eingewogen und bei Talg mit 3 *ccm*, bei Cocosöl

[1]) Biochem. Ztschrft. **296**, 174 (1938). — [2]) Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **12**, 151 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2364 (1938). — [3]) Journ. Dairy Res. **9**, 208 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2860 (1938). — [4]) Ber. ungar. pharmaz. Ges. **14**, 183 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1337 (1938). — [5]) Oil and Soap **15**, 10 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1512 (1938).

mit 4 *ccm* 50%iger Kalilauge im Wasserbad erhitzt, bis das Fett zusammengelaufen ist. Man spült dann die Rohrwandung mit 25 *ccm* destilliertem Wasser ab, schmelzt zu und legt über Nacht in den Schießofen bei 130 bis 135°. Nach dem Abkühlen wird das Rohr geöffnet und der Inhalt in ein Becherglas übergeführt. Die Kieselsäure des Glases scheint etwas zu stören. Trotzdem dürfte der weitere Ausbau der Methode zweckmäßig sein. R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee. Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorogensäure in Kaffee beschreiben K. H. Slotta und K. Neißer[1]). Die Bestimmung kann im Rohkaffee (A), im Röstkaffee (B) und im Kaffeegetränk (C) ausgeführt werden. *Arbeitsvorschrift:* Bei Roh- und Röstkaffee bestimmt man zunächst in 10 *g* die Feuchtigkeit. Bei A werden 10 *g* feingemahlener Kaffee mit Petroläther und darauf mit Chloroform extrahiert. Der so vom Coffein befreite Kaffee wird nach dem Trocknen gewogen. Ein Fünftel dieses Kaffees (= 2,0 *g* Rohkaffee) bzw. 2,0 *g* Röstkaffee (B) werden in Leinwandsäckchen eingewogen. Die Säckchen werden dann im Soxhletapparat mit 100 *ccm* Wasser extrahiert. Zur Prüfung auf restlose Extraktion preßt man aus den Säckchen nach dem Abgießen etwas Flüssigkeit in ein Reagensglas, säuert nach W. Hoepfner[2]) schwach mit Essigsäure an und macht nach Zusatz einiger Tropfen Natriumnitritlösung mit Natronlauge alkalisch. Erscheint eine auf Chlorogensäure hindeutende Rotfärbung, so muß weiter extrahiert werden. Nach dem Abkühlen fällt man die Lösung in einem Zentrifugenrohr mit 2 *ccm* einer gesättigten Lösung von Bleiacetat und zentrifugiert. Die Lösung wird dekantiert und der Bodensatz erneut mit Wasser verrührt und zentrifugiert. Das Auswaschen wird noch zweimal wiederholt. Die abgegossene Lösung und die Waschwässer werden vereinigt und für die Bestimmung des Trigonellins beiseite gestellt. Man übergießt den Niederschlag in einem Becherglas mit wenig Wasser, erhitzt zum Sieden und leitet $^1/_2$ Stde. lang Schwefelwasserstoff durch. Während dieser Zeit muß die Lösung sieden. Dann stellt man den Gasstrom ab und läßt weiter kochen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Hierauf spült man noch heiß in einen 100 *ccm*-Kolben, wäscht nach und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. Von dem bleifreien, vollständig klaren Filtrat werden 25 *ccm* zur Titration von Chlorogensäure und Kaffeesäure verwendet. Man gibt bei Rohkaffee 30, bei Röstkaffee 25 *ccm* 0,05 n-Jodlösung sowie unter Umschütteln 30 Tropfen 2 n-Natronlauge zu. Man läßt bedeckt 1 Stde. im Dunkeln stehen. Danach säuert man mit 2,5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure an und titriert mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück. Zur Berechnung multipliziert man den Faktor der Jodlösung mit 30 bzw. 25 und zieht von diesem Wert den Thiosulfatverbrauch ab. Die Differenz entspricht dem Verbrauch an 0,05 n-Jodlösung, bedingt durch Chlorogen- und Kaffeesäure. Weitere 50 *ccm* des Filtrates werden in einem Flüssigkeitsextraktor 4 Stdn. mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Die wäßrige Lösung trennt man ab und befreit sie im Vakuum von dem

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 1616 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 300 (1933).

Äther. Sie wird dann samt den Waschwässern im 100 *ccm*-Meßkolben aufgefüllt. In 50 *ccm* titriert man in der oben beschriebenen Weise die Chlorogensäure. Durch Multiplikation des Verbrauches an 0,05 n-Jodlösung mit dem Faktor 1,77 erhält man die Chlorogensäuremenge in Milligrammen in 0,5 *g* Kaffee. Weiterhin ist das Ergebnis der Feuchtigkeitsbestimmung zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der Chlorogensäure im Kaffeegetränk fällt man eine abpipettierte Menge (25—50 *ccm*) mit Bleiacetat und arbeitet in der oben beschriebenen Weise weiter. Zur Berechnung der Kaffeesäure multipliziert man die Differenz zwischen Jodverbrauch von Chlorogen- und Kaffeesäure und von Kaffeesäure allein mit 0,9 und erhält dann die Milligramme Kaffeesäure in der angewendeten Menge. Multipliziert man diesen Wert mit 0,2, so erhält man den Prozentgehalt.

Über die normalen Mineralstoffe von Kaffeeaufgüssen berichten Thiellement und D. Florentin[1]). In 1000 *ccm* 10%igem Kaffeeaufguß wurden für Brasilkaffee und Madagaskarkaffee folgende Werte in Grammen angetroffen:

	Kaffee von Sao Paolo (Brasilien)	Kaffee Robusta (Madagaskar)
Gesamtmineralstoffe	3,38	3,60
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,237	0,293
Schwefelsäure (SO_3)	0,109	0,078
Kalk (CaO)	0,176	0,066
Magnesia (MgO)	0,205	0,228
Kaliumoxyd (K_2O)	2,00	2,20
Natriumoxyd (Na_2O)	0,276	0,921

Die Zahlen zeigen, daß die Kaffeeauszüge reich an Phosphorsäure sind. Erst Mengen über 0,300 *g* P_2O_5 im Liter deuten auf Fälschungen. Hoch sind auch der Kaliumoxyd- und der Magnesiumoxydgehalt.

R. Strohecker.

Untersuchung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Eine Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen des als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendeten Nicotins beschreibt W. Ralston[2]). Der Fruchtgröße entsprechend werden 8—12 Äpfel gewogen und in einem Zinngefäß (13 × 13 × 26 *cm*) mit 175 *ccm* Äthylendichlorid sowie 25 *ccm* 1%iger Natronlauge versetzt. Man schüttelt 1 Min., läßt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter (500 *ccm*) ab, wäscht nochmals mit 175 *ccm* Lösungsmittel in derselben Weise und spült schließlich mit 40 *ccm* Äthylendichlorid nach. Zu den vereinigten Äthylendichloridauszügen gibt man 5 *ccm* konz. Salzsäure und schüttelt kräftig. Die untere Lösungsmittelschicht wird in einen 500 *ccm*-Scheidetrichter abgelassen, die obere Säureschicht gibt man in einen Kjeldahlkolben. Den ersten Scheidetrichter wäscht man mit 25—30 *ccm* Wasser nach und bringt das Waschwasser in den zweiten Scheidetrichter. Nach Zusatz von 1 *ccm* konz. Salzsäure schüttelt man den zweiten Trichter

[1]) Ann. falsific. **30**, 415 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 533 (1938).

kräftig und bringt die Säureschicht zu der zuerst abgezogenen Säureschicht in den Kjeldahlkolben. Man dampft dann daraus 50—75 *ccm* ab, wobei das noch vorhandene Lösungsmittel entfernt wird. Nach dem Abkühlen setzt man 20 *ccm* Natronlauge (D 1,35) zu und destilliert das Nicotin in ein 400 *ccm*-Becherglas, das 10 *ccm* Salzsäure enthält. Man destilliert fast bis zur Trockne und unter Einleiten von Dampf, bis man 300 *ccm* Destillat hat. Das Nicotin wird dann im Destillat in üblicher Weise mittels Silicowolframsäure gefällt und hierauf zur Wägung gebracht. Die Methode erfaßt sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Nicotinverbindungen. R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der Mineralbestandteile in pflanzlichen Stoffen und Nahrungsmitteln hat sich I. Sarudi (v. Stetina)[1]) befaßt. Hervorzuheben ist hier, daß der Verfasser die Kieselsäure mit Salpetersäure abscheidet. Zu diesem Zweck wird die salzsaure Aschelösung in kleinen Porzellanschälchen eingedampft und dreimal mit konz. Salpetersäure eingetrocknet. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Die Trennung der Kieselsäure vom Sand wird mittels 10%iger Natriumcarbonatlösung vorgenommen. R. Strohecker.

Bieruntersuchung. B. D. Hartong[2]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Kältetrübung mit Hilfe der Ammoniumsulfatfällungsgrenze. Das Verfahren dient zur Kontrolle der Kälteempfindlichkeit der Biere. Die Fällungsgrenze ist hauptsächlich von den Eigenschaften der trübenden Körper, nicht von ihrer Menge abhängig.

O. C. Orneas[3]) beschreibt eine neuartige, einfache Methode zur Bierschaummessung. Die Methode beruht auf der Messung des durch normales Ausgießen einer Flasche gebildeten Schaumes bzw. auf der Messung des nach 1 Min. vorhandenen Bierrestes.

Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Bieren und Limonaden beschreibt E. Bloch[4]). Sie besteht aus einem hermetisch verschließbaren Gefäß, in welchem die Bierflasche durch Heizdraht gesprengt wird. Die nötigenfalls durch Erwärmen in Freiheit gesetzte Kohlensäure wird mittels Luft in eine Vorlage von Kalilauge gedrückt und titrimetrisch erfaßt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. R. Strohecker.

Rohfaserbestimmung. Zur Vermeidung des Schäumens bei der Rohfaserbestimmung nach der Weender-Methode leitet O. Ring[5]) durch ein Glasrohr, das 1,5—2 *cm* über der Flüssigkeitsoberfläche endet, einen Luftstrom in das Reaktionsgefäß.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Rohfaser bzw. Rohcellulose zeigten nach L. v. Telegdy-Kováts[6]),

[1]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 436 (1938). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **55**, 132 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2040 (1938). — [3]) Brewers Digest **13**, 21 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3023 (1938). — [4]) Brasseur français **2**, 397 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3757 (1938). — [5]) Suomen Kemistilehti **11**, 12 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 792 (1938). — [6]) Mezögazdasági-Kutatások **11**, 45 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 617 (1938).

daß die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen bei Kakaoschalen stark voneinander abweichen, während bei Kakaopulver die erhaltenen Werte beieinander liegen. Bei Kakaoschalen liefern die Verfahren von K. Kürschner und A. Hanak[1]) und von Scharrer-Kürschner die zuverlässigeren Werte. Bei Kakaopulvern stimmen die beiden genannten Methoden mit dem Weender-Verfahren von Henneberg-Stohmann überein. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius. L. Hänel.

Literatur. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. J. D'Ans, Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Erster Teil. Allgemeine Untersuchungsmethoden. 424 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM. 39.—.

Es ist sehr zu begrüßen, daß die Verlagsbuchhandlung sich entschlossen hat, zu der achten Auflage des Berl-Lunge ein Ergänzungswerk herauszugeben, durch das dieses unentbehrliche Standardwerk den in der Praxis stehenden analytischen Chemiker auf den heutigen Stand hinweist. Der vorliegende erste Teil dieses Ergänzungswerkes, das von J. D'Ans herausgegeben wird, ist den allgemeinen Untersuchungsmethoden gewidmet und bringt in der im Berl-Lunge seit langem üblichen Anordnung die entsprechenden Abschnitte, die als Ergänzung des ersten Bandes des Hauptwerkes anzusehen sind. Es ist dem Herausgeber gelungen, für die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte Mitarbeiter zu gewinnen, die auf den von ihnen bearbeiteten Gebieten besondere Erfahrungen besitzen. So hat K. Wagenmann in dem Abschnitt „Bemusterung von Erzen, Metallen, Zwischenprodukten und Rückständen" die erforderlichen Zusätze gemacht, ebenso in dem Abschnitt „Das Wägen". Die qualitative Analyse anorganischer Verbindungen ist von R. Berg bearbeitet worden, dessen zahlreiche Veröffentlichungen über Oxychinolin und Thionalid den Lesern unserer Zeitschrift ja bekannt sind. Das Kapitel Maßanalyse ist von K. R. Andreß verfaßt worden, die elektroanalytischen Bestimmungsmethoden hat wiederum K. Wagenmann geschildert, während die elektrometrische Maßanalyse von G. Rienäcker bearbeitet worden ist. Der Abschnitt Polarographie, der heute besonderes Interesse erweckt, stammt von dem Begründer dieses Wissenszweiges J. Heyrovský. Metallographische Untersuchungen schildert H. Mann, die Gasanalyse K. R. Andreß und K. Wüst, die chromatographische Adsorptionsanalyse ist von G. Hesse, die Fluorescenzanalyse von M. Haitinger bearbeitet worden, über die kolloidchemischen Untersuchungsmethoden berichten A. Winkel und H. Siebert, über die mikrochemische Analyse die bekannten Mikroanalytiker A. A. Benedetti-Pichler und H. Lieb. Ferner berichtet über die neuen Arbeiten zur Temperaturmessung K. R. Andreß. Das Kapitel über

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 142 (1936).

optische Messungen konnte einen besseren Bearbeiter als F. Löwe nicht finden. Die photographischen Schichten behandelt W. Meidinger.

Durch das vorliegende Buch ist die 8. Auflage des Berl-Lunge wieder auf den neuesten Stand gebracht worden. Dafür wird jeder Besitzer dieses Werkes dem Herausgeber und den Bearbeitern der einzelnen Abschnitte dankbar sein.

Verein Deutscher Ingenieure, Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe, Folge 1939. Nr. 3 und Nr. 4. VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin 1939. Preis brosch. je RM. 2.75.

Von der Schriftenreihe, die im Auftrage des Fachausschusses für Verfahrenstechnik des VDI von der Leitung der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure herausgegeben wird, liegen die in diesem Jahr erschienenen Hefte Nr. 3 und Nr. 4 vor. Von den hier interessierenden Aufsätzen sind folgende zu nennen: W. Matz, „Auswaschung und Absorption", E. Wicke, „Der stoffliche Umsatz gasförmig-fest in seiner Abhängigkeit von Kenngrößen". Analytisch interessierende Aufsätze bringen die beiden Hefte nicht. Es genügt daher der Hinweis auf ihr Erscheinen.

Hermann Mayer, Das Wasserglas. Seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. 2. Aufl. 126 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1939. Preis brosch. RM. 7.20.

Die zweite Auflage der als Heft 79 der Sammlung Vieweg im Jahre 1925 erschienenen Schrift liegt nunmehr in neuer erweiterter Auflage vor. Bei der Bedeutung des Wasserglases für die verschiedensten Industrien (Seifenindustrie, Textilindustrie, Papierindustrie), für das Baugewerbe, das Malereigewerbe und die Kunstmalerei, für den Luftschutz und für die Verwendung als Bindemittel von Kitten und für sonstige Zwecke ist die vorliegende Schrift gerade heute von Interesse. Da das Wasserglas aus einheimischen Rohstoffen in beliebigen Mengen zu billigem Preise hergestellt werden kann, ist der Anreiz zu seiner Verwendung heute groß. Deshalb ist es gut, wenn man sich über die Eigenschaften, über die Herstellung und Verwendung dieses Stoffes rasch orientieren kann. Dazu ist die vorliegende Schrift sehr geeignet. R. Fresenius.

Leder, Gerberei. Über die Schwefelsäurebestimmung in Leder berichtet J. Auškaps[1]). Auf Grund umfangreicher Untersuchungen wird der Schluß gezogen, daß die Methode nach C. van der Hoeven[2]) die den praktischen Bedürfnissen am besten entsprechenden Zahlen liefert.

Den Einfluß des Alterns der Chromalaunlösungen auf die Nichtgerbstoffbestimmungen haben L. A. Cuthbert, D. Williams und J. E. McNutt[3]) untersucht. Sie führten zwei Testserien mit Quebracho-, Kastanien-, Valonea- und Mangrove-Gerbextrakten durch, und zwar wurden diese vier Extrakte frisch, nach 1, 2, 3, 4 Wochen und nach 6 Monaten untersucht. Bei der einen Serie wurden jedesmal die Gerbstofflösungen frisch und die Chromalaunlösung für alle Versuche auf einmal

[1]) Latvijas Univ. Raksti **3**, 15 (1936/37). — [2]) Collegium 1921, S. 458; 1922, S. 282; 1923, S. 159; 1924, S. 251. — [3]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **33**, 91 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3573 (1938).

angesetzt; dann wurde jeweils vor der eigentlichen Nichtgerbstoffbestimmung das Hautpulver mit einem Teil der vor der Versuchsreihe angesetzten Chromalaunlösung chromiert. Bei der zweiten Serie wurde jedesmal die Chromalaunlösung frisch bereitet; die Gerbextraktlösungen wurden vor Beginn der Versuchsreihe gleich für alle Versuche zusammen hergestellt. Die Differenzen im Gehalt an Nichtgerbstoffen sind bei den einzelnen Bestimmungen der ersten Serie größer als bei denen der zweiten; z. B. betragen sie bei

Serie 2:

Quebracho = 0,25, Kastanien = 0,20, Valonea = 0,40 und Mangrove = 0,30,

gegenüber Serie 1:

Quebracho = 0,07, Kastanien = 0,21, Valonea = 0,14 und Mangrove = 0,16.

Außerdem wurde der Einfluß der Herstellungsweise der Chromalaunlösung näher untersucht, und zwar wurde eine Serie von Lösungen bei Zimmertemperatur hergestellt und auch bei Zimmertemperatur aufbewahrt, während eine andere Serie von Lösungen bei Zimmertemperatur hergestellt, dann 30 Min. gekocht, über Nacht abgekühlt und erst dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Hierbei ergab sich, daß die gekochten Lösungen einen p_H-Wert besaßen, der eine Einheit niedriger war als der der ungekochten Lösungen. Beim Stehen über 4 Wochen stieg der p_H-Wert der gekochten Lösung ganz wenig an, während der p_H-Wert der ungekochten Lösungen in bedeutend stärkerem Maße gefallen war.

Eine Methode zur Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in der Lederindustrie gibt B. N. Dranitzyn[1]) an, die gestattet, innerhalb etwa 1 Stde. Feuchtigkeitsbestimmungen in Chrom- und Sämischleder auszuführen. Chromleder wird fein zerschnitten und in einem Leinöl enthaltenden Tiegel auf einer Heizplatte erhitzt, bis das Leinöl in der Mitte des Tiegels klar geworden ist. Den Tiegel läßt man 5—10 Min. im Exsiccator erkalten. Aus der Gewichtsabnahme kann der Wassergehalt des Leders errechnet werden. Beim Sämischleder genügt der eigene Gehalt an Fett, um beim Erhitzen die für die Feuchtigkeitsentfernung erforderlichen Bedingungen zu schaffen. Der Verfasser meint, daß die von ihm beschriebene Methode für technische Zwecke ausreichend genau ist und bei der Betriebskontrolle ohne weiteres Verwendung finden kann.

Zur Filtration von Gerbstofflösungen zur Analyse bringt F. W. Horst[2]) die ausführliche Beschreibung einer Filtrationsvorrichtung mittels Kerze unter Überdruck, sowie der Reinigung der Kerzen durch Aktivin (Chloramin).

Eine Schnellbestimmung der Gerbstoffe aus der Aussalzzahl teilt G. A. Labsin[3]) mit: 22—25 *ccm* Gerbbrühe werden abfiltriert. Die beginnende Trübung wird auf schwarzem Grunde gegen die Vergleichslösung, die mit Kochsalz versetzt wird, verglichen. Man gibt in jedes Reagensglas 10 *ccm* des filtrierten Saftes; in das eine Glas fügt man

[1]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **15**, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3444 (1937). — [2]) Ledertechn. Rundschau **28**, 90 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 778 (1937). — [3]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **15**, 43 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2916 (1937).

aus der Bürette 25%ige Kochsalzlösung zu, in das zweite ebensoviel destilliertes Wasser. Die beginnende Trübung läßt sich durch die Farbenänderung der kochsalzhaltigen Probe im Vergleich zur kochsalzfreien Probe beobachten. Aus der Aussalzzahl und der Dichte berechnet man nach im Original vorliegenden Tabellen die Koeffizienten.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Sulfit in sulfitierten Gerbextrakten bespricht und kritisiert N. S. Fokina[1]); er empfiehlt eine nach seiner Auffassung bessere Methode, die im Fällen der Tannide durch Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und in der Bestimmung des Sulfitgehalts des Niederschlags in Form von Schwefeldioxyd besteht. *Ausführung:* Man diazotiert p-Nitroanilin auf übliche Weise, versetzt 50 *ccm* einer Lösung des zu untersuchenden Gerbstoffs in der für die Analyse üblichen Konzentration mit einem Überschuß des Diazotierungsgemischs bei Zimmertemperatur und setzt zu dem Reaktionsgemisch 15—20 *ccm* einer 20—30%igen Natriumacetatlösung. Nach frühestens 1 Stde. kann der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und bei 105° C getrocknet werden. Eine Bestimmung des Schwefeldioxyds in dem so erhaltenen Niederschlag ergibt nach Angabe des Verfassers einen Sulfitgehalt der Gerbstoffe von befriedigender Genauigkeit.

Zur volumetrischen Bestimmung der Tannide in Gerbstoffen haben A. Krylewskaja und D. Rodgorelskaja[2]) eine Methode angegeben, die darauf beruht, daß man Gerbstofflösung mit Kaliumdichromat versetzt und nach etwa 30 Min. das nicht verbrauchte Dichromat mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch an Dichromat soll nach den Verfasserinnen ein Maß für vorhandene Gerbstoffmengen darstellen.

Zum Nachweis von Oxalsäure in Leder benutzen K. Klanfer und A. Luft[3]) den von F. Feigl und O. Frehden[4]) mitgeteilten Oxalsäurenachweis. *Ausführung:* Man bringt auf das zu prüfende Lederstück eine kleine Menge (etwa 0,2 *g*) Diphenylamin auf und preßt es mit einem dicken Glasstab an, bringt es mit einem Brenner mit ganz kleiner Flamme von oben zum Schmelzen und erhält es vorsichtig etwa 1 Min. im Schmelzen. Man träufelt dann 2—3 Tropfen Alkohol auf und läßt nun das Leder an einem möglichst hellen Ort liegen. Ein Auftreten einer Blaufärbung beweist das Vorhandensein von Oxalsäure. Die Blaufärbung tritt auf Leder bei größeren Oxalsäuremengen nach etwa 1—2 Stdn. auf, bei ganz geringen Mengen erst nach etwa 10 Stdn. Das Auftreten wird durch Licht beschleunigt, im Dunkeln aufbewahrte Proben bleiben auch bei tagelangem Aufbewahren unverändert. Aus der Intensität der Färbung läßt sich auch ein Schluß ziehen, ob nur Spuren oder erheblichere Mengen von Oxalsäure nachzuweisen sind.

Zur Methodik der Quellungsmessungen mit Hautpulver und Gelatine bemerkt V. Kubelka[5]), daß bei dem stark verschiedenen

[1]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **15**, 41 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1625 (1937). — [2]) Leicht-Ind. (russ.) **15**, 122 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4724 (1937). — [3]) Mikrochim. Acta **1**, 142 (1937). — [4]) Mikrochemie **18**, 272 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 287 (1937). — [5]) Collegium 1937, S. 231.

Verhalten, z. B. bezüglich der Wasseraufnahme, die Ergebnisse für Hautpulver und für Gelatine nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Der Einfluß der Zeit ist ein derartiger, daß es untunlich ist, andere Versuchsreihen als solche, die sich über wenige Minuten erstrecken, als Grundlage für theoretische Betrachtungen und Vorstellungen zugrunde zu legen.

Die analytische Bestimmung des Stickstoffs, des Fettes und der Feuchtigkeit im Leder besprechen V. Kubelka und V. Němec[1]).

I. Stickstoffbestimmung: Sie benutzen den Mikrodestillationsapparat nach J. K. Parnas und R. Wagner[2]) und arbeiten nur mit aliquoten Teilen der im Kjeldahlkolben erhaltenen Flüssigkeitsmenge. Dadurch beschränken sie die Destillationsperiode auf etwa 10 Min., die ganze Manipulation einschließlich Reinigung der Apparatur auf 15 Min. Von den zuerst an der Luft langsam vorgetrockneten (rasches Trocknen bei 100° C bewirkt oft Verleimen, wodurch das Trocknen erschwert oder verhindert wird) und dann bei 100° C im elektrischen Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrockneten Lederwürfeln werden nach dem Erkalten etwa 0,75 *g* abgewogen. Diese Menge wird in einen 300 *ccm*-Kjeldahlkolben gebracht, mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen, mit kleiner Flamme 20 Min. gekocht, bis eine schwarzbraune Lösung entsteht. Dann werden zu der nur bis auf 60—70° C abgekühlten, noch warmen Lösung in kleinen Portionen 0,5 *g* Kaliumpermanganat zugesetzt, worauf sich die Lösung unter starkem Aufbrausen entfärbt. Man kocht dann noch ½ Stde., gießt nach völliger Entfärbung in einen 100 *ccm*-Meßkolben, spült gut nach, läßt erkalten und füllt mit destilliertem Wasser auf. Zur Bestimmung werden dann 20 *ccm* dieser Lösung im Kjeldahlapparat mit 20 *ccm* 50%iger Natronlauge in üblicher Weise destilliert; das Destillat wird in überschüssiger, gegen Methylrot neutral reagierender 1%iger Borsäurelösung aufgefangen, sodaß das Kühlrohr in die Borsäurelösung eben eintaucht. Nachdem nach etwa 10 Min. etwa 50 *ccm* Destillat übergegangen sind, wird die Vorlage gesenkt, der Apparat mit Dampf durchgespült, das Kühlerende abgespült und der Inhalt der Vorlage mit 0,1 n-Salzsäure und Methylrot als Indikator bis zu schwacher Orangefärbung titriert. Man versäume nicht, durch einen blinden Versuch Apparat und Reagenzien zu prüfen.

II. Feuchtigkeit und Fettgehalt: Man trocknet das nach offizieller Vorschrift zerkleinerte Muster (20 *g*) in offener Schale im elektrischen Trockenschrank bei 100° C 1 Stde. lang und extrahiert dann, ohne abzuwägen, das Muster zweckmäßig in einem von B. Köhler[3]) modifizierten Soxhletapparat nach offizieller Vorschrift. Man erhält so eine klare Fettlösung, in der das Fett in üblicher Weise bestimmt wird, und trocknet dann das entfettete Ledermuster zur Gewichtskonstanz, wozu 2—3 Stdn. genügen. Die Methode vermeidet größtenteils den Fehler, den die Oxydation des Fettes im Leder beim direkten Trocknen ver-

[1]) Collegium 1936, S. 689. — [2]) Siehe K. Parnas, diese Ztschrft. **114**, 261 (1938), Abb. 23—25. — [3]) Collegium 1925, S. 187.

ursacht, gibt etwas richtigere Feuchtigkeitsgrade des Leders und beschleunigt durch rechtzeitige Entfernung des Fettes vor dem Trocknen das Erreichen des Trockengewichts und die Beendigung der Analyse.

Gelatine als Substrat für die Messung der Enzymaktivität von handelsüblichen Beizpräparaten schlagen A. C. Orthmann, J. G. Surak und J. R. Koch[1]) vor. Die Meßmethode beruht auf dem Viscositätsabfall einer 10%igen Gelatinelösung nach Einwirkung der betreffenden Enzymlösung während genau festgelegter Zeiten. Für die Messungen wurde ein abgeändertes Bloom-Viscosimeter (genaue Beschreibung des Apparats mit Abbildung und Eichungsverfahren im Original) benutzt. Die Aktivität der Beizen wurde nach folgender Formel von I. H. Northrop berechnet: $A = \frac{1}{h} \cdot g$. Dabei entspricht A der Aktivität der Beize, h der Zeit in Stunden bis zur Ermittlung einer bestimmten Änderung der Aktivität (bei obigen Versuchen die Zeit in Stunden, bis ein 50%iger Abfall der Viscosität erreicht war), g dem Gehalt des Beizpräparats in Grammen für 1 *l* Substratlösung. Ferner wurden gleichzeitig Sørensen-Titrationen zur Ermittlung des Aminostickstoffgehaltes ausgeführt, um den Hydrolysengrad der betreffenden Substratlösung festzustellen. Mit Hilfe dieser beiden Methoden wurde die Einwirkung von Pankreatin und „cultured bate" auf Gelatinelösung bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Die einzelnen Untersuchungsreihen sind graphisch dargestellt; man sieht aus den Schaulinien, daß zuerst ein steiler Abfall der Viscosität erfolgt infolge der hohen Aktivität des Beizematerials; bald scheint die Reaktion langsamer zu erfolgen und von hier ab scheint schon eine Inaktivierung der Beize durch die gebildeten Hydrolyseprodukte, Vergiftung u. dgl. einzutreten. Mehr oder weniger ähnlich verlaufen die Schaulinien der Sørensen-Werte. Demnach scheint eine gewisse Beziehung zwischen Viscositätserniedrigung und Hydrolysengrad zu bestehen. Für das Pankreatin ergeben sich folgende Aktivitätsänderungen bei den verschiedenen p_H-Werten: $p_H = 6{,}7 \rightarrow 3{,}57$; p_H $7{,}86 \rightarrow 5{,}55$; $p_H = 10{,}4 \rightarrow 5{,}13$ und dann starker Abfall auf 0,44 bei $p_H = 12{,}9$. Im Original sind ganz ausführliche Tabellen und Schaulinienbilder einzusehen.

Von folgender Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Eiweißstoffen und ihren Zersetzungsprodukten hebt S. A. Pawlow[2]) hervor, daß sie die genauesten Werte liefert: Man führt den gesamten Stickstoff durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumsulfat in Ammoniak über und bestimmt das Ammoniak volumetrisch in einer van Slyke-Apparatur, indem Ammoniak durch Hypobromit nach der Gleichung:

$$2\,NH_3 + 3\,NaBrO = 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2$$

in Stickstoff übergeführt wird.

---

[1]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **31**, 484 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2524 (1937). — [2]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **15**, 72 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5095 (1937).

Formeln zur Bestimmung der Menge und der Dichte von Chromextrakten und Brühen ändert A. F. Schak[1]) unter Zuhilfenahme bekannter Beziehungen so ab, daß aus der Dichte einer Flüssigkeit deren Baumégrad ausgerechnet werden kann. Man kann dann z. B. ausrechnen, wie stark eine beliebige Chromgerbbrühe verdünnt werden muß, um die gewünschte Konzentration in Baumégraden zu erhalten. Die Formel lautet: $a = \left| \frac{A(n - K) \cdot (146 - 1{,}06\,m)}{(m - K) \cdot (146 - n)} \right|$, wobei bedeutet: A die Menge der herzustellenden Chromgerbbrühe von der Konzentration n°Bé, m die Konzentration des Ausgangschromextraktes in °Bé, K die Konstante der Chrombrühe in °Bé, die zur Verdünnung des Ausgangsextraktes verwendet werden soll, a die Menge der Chrombrühe von der Konzentration K°Bé. Die Prüfung der Formel ergab eine Genauigkeit von $\pm$ 0,5°Bé. 1,06 ist ein Korrektionsfaktor für die Volumenkontraktion bei der Verdünnung.

Eine neue Form des Darmstädter Apparates zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe in Gerbbrühen schlägt P. H. Prausnitz[2]) vor: An dem von E. Stiasny[3]) angegebenen Apparat wird das bisherige Glasschraubengewinde durch einen glatten Zylinder und ebensolche Kappe ersetzt. Auf den Zylinder wird ein Gummiring und auf diesen ein federnder Messingring aufgelegt, der mit Vorsprüngen versehen ist. Kräftige Federn aus nichtrostendem Stahl halten den Ring an den Vorsprüngen mit den Endkappen fest zusammen. Nach dem so leicht ermöglichten Ausschütteln der Gerbbrühe mit Hautpulver wird wie bisher unter Verwendung eines Tellervorstoßes mit Flachgummizwischenlage abgesaugt.

Untersuchungen wichtiger Gerbstoffrinden mittels des Aschenbildes nach H. Molisch stellte K. Szapla[4]) an. Bei grob zerkleinerten Einzelrinden lassen sich die Einzelrinden auf Grund ihrer kennzeichnenden Zellelemente (Krystall- und Drusenschläuche, sklerenchymatische Elemente, Markstrahlen und Krystallkammerfasern) recht gut nachweisen. Ebenso ist dies noch bei Rindengemischen der Fall. Bei ganz fein gepulverten Materialien ist aber im Aschenbild die Erkennung der vorhandenen Einzelrinden infolge zu starker Deformierung sehr erschwert und nur unter Mitverwendung von Testpräparaten möglich. Ferner ist das chemische Verhalten (Calcium-, Siliciumdioxyd-, Eisen- und Mangan-Gehalt) der veraschten Rinden sehr charakteristisch. Durch Einwirkung der von H. Molisch angegebenen Chlorzinkjodidlösung auf die Gerbrindenaschen konnte der Verfasser die Gerbrinden in fünf charakteristische Gruppen, je nach der auftretenden Verfärbung einteilen. Im Original sind genaue Angaben über die Herstellung und weitere Verarbeitung der Aschenbilder und eine Abbildung des Aschenbildes der Eichenrinde einzusehen. K. Fresenius.

---

[1]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **15**, 52 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1870 (1937). — [2]) Collegium 1936, S. 703. — [3]) Collegium 1928, S. 383. — [4]) Bl. Unters.- u. Forsch.-Inst. **10**, 37 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 778 (1937).

Über die Notwendigkeit chemischer Prüfverfahren für Kunststoffe berichtet L. Metz[1]). Er stellt fest, daß die chemische Prüfung der Kunststoffe erhebliche Schwierigkeiten bereitet und erst im Anfang der Entwicklung steht. Die chemisch-analytische Untersuchung muß sich sowohl auf die Prüfung der Eigenschaften und der Zusammensetzung der Roh- und Ausgangsstoffe als auch auf die laufende Überwachung der Herstellungsvorgänge erstrecken. Wichtig erscheint vor allem die Unterscheidung verschiedener Kunststoffe durch qualitative Nachweismethoden, wobei die trockene Destillation, das Ausziehen der Weichmachungsmittel, die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und die Luminescenz im Ultraviolettlicht eine Rolle spielen können. Die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen der Kunststoffe ist vor allem geeignet zur Beurteilung der Verteilung von Harz und Füllmitteln bei Preßmassen. Die technologischen Prüfungen der Kunststoffe müssen Aufschluß geben über ihre chemische Beständigkeit gegenüber Wasser, Säuren, Alkalien, Salzen, Lösungsmitteln und Ölen, sowie ihre Korrosionsbegünstigung, ihre Wärme- und Kältebeständigkeit. Für bestimmte Anwendungsgebiete der Phenolharze ist eine Bestimmung des freien Phenols notwendig. L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Hinsberg.

Literatur. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 483. Schlußwort, Gesamtinhaltsübersicht, Stichwort- und Mitarbeiterverzeichnis. 324 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1939. Preis geb. RM. 27.—.

Die kürzlich erschienene Lieferung 483 bildet den Abschluß des bekannten großen Handbuches der biologischen Arbeitsmethoden. Sie bringt ein sehr lehrreiches Schlußwort des Herausgebers E. Abderhalden, eine Gesamtinhaltsübersicht sowie ein Stichwort- und Mitarbeiterverzeichnis. Eine literarische Gemeinschaftsarbeit, an der weit über 900 Forscher beteiligt gewesen sind, hat damit ihren Abschluß gefunden. Von dem gewaltigen Umfang des Werkes bekommt man einen Begriff, wenn man erfährt, daß das Handbuch, dessen erste Lieferungen im Jahre 1920 erschienen sind, etwa 95000 Seiten umfaßt. An dieser Stelle[2]) ist so häufig auf einzelne Lieferungen des Werkes hingewiesen worden, daß unsere Leser von der Tatsache, daß das Handbuch nun abgeschlossen vorliegt, mit besonderem Interesse Kenntnis nehmen werden. Den verdienstvollen Herausgeber darf man dazu beglückwünschen, daß es ihm gelungen ist, die ungeheure Arbeit in noch nicht zwei Jahrzehnten zu bewältigen und das Werk glücklich zum Abschluß zu bringen. R. Fresenius.

---

[1]) Chem. Fabrik **10**, 346 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **61**, 138 (1922); **63**, 151 (1923); **69**, 74 (1926); **81**, 324 (1930); **83**, 479 (1931); **86**, 330 (1931); **87**, 318 (1932); **89**, 226 (1932); **96**, 115, 224 (1934); **98**, 147 (1934); **101**, 41 (1935); **102**, 69 (1935); **105**, 301 (1936); **111**, 158 (1937/38); **116**, 378 (1939).

Bestimmung organischer Blut-, Harn- und Pflanzenbestandteile. Stickstoff. Bei der Untersuchung der Frage, ob bei keimenden Samen wirklich eine Vermehrung des Stickstoffs ohne Aufnahme aus einem Nährmedium gefunden werden kann, kam C. Olson[1]) dazu, die Bedingungen der Veraschung nach Kjeldahl einer genaueren Prüfung zu unterziehen. Es zeigte sich, daß in biologischen Materialien immer zu wenig Stickstoff gefunden wird, wenn die Veraschung nicht wirklich zu Ende geführt wird. Es genügt nicht, zu veraschen, bis der Schwefelsäureaufschluß farblos geworden ist, sondern nach dem Verschwinden der Zersetzungsfarbe muß bei Pflanzenmaterialien mindestens noch 4 Stdn. weiter erhitzt werden, damit aller Stickstoff in Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat übergeführt wird. Der Wassergehalt im Kolben spielt bei dem endgültigen Aufschluß keine entscheidende Rolle. Durch eine genaue Analyse wird entschieden, daß keimende Leguminosen ohne Beteiligung von Knöllchenbakterien aus der Luft keinen Stickstoff aufnehmen können. Das Kjeldahlverfahren ist also bei richtiger Anwendung für biologische Versuche gut geeignet.

Soll nur der lösliche Stickstoff aus saurem Pflanzensaft gewonnen werden, so sind wegen der eintretenden Hydrolyse besondere Methoden erforderlich. Erfolgt die Extraktion mit Äther, so ist es gleichgültig, ob die Blätter direkt mit äthergesättigtem Wasser ausgewaschen werden oder ob zuerst durch Zerreiben mit Sand pulverisiert und dann extrahiert wird.

Viel mehr Stickstoff erhält man dagegen nach M. C. Billimoria[2]) bei Extraktion mit 70%igem Alkohol, und zwar am meisten in der Hitze. Man kann einer Hydrolyse dadurch vorbeugen, daß man die Blätter mit Äther behandelt und erst dann mit dem eigentlichen Extraktionsvorgang beginnt.

Über die Xylenolmethode zur Nitratstickstoffbestimmung berichtet F. Werr[3]). Das m-Xylenol wird in starker Schwefelsäure zu Nitroxylenol nitriert, wobei durch den Bau des Moleküls jeweils nur eine Nitrogruppe eintreten kann, weil die weiteren ortho- und para-Stellungen bereits besetzt sind. Das Nitroxylenol ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird in Lauge aufgefangen und colorimetrisch bestimmt. Die Nitrierung ist zwar nie 100%ig, aber die Ausbeute ist für ein und dasselbe Präparat konstant; daher ist eine Berechnung der Nitratmenge möglich.

Reagenzien. 75%ige Schwefelsäure; m-Xylenol Kahlbaum reinst (CH_3:CH_3:OH = 1:3:4); 0,2 n- bzw. 1,0 n-Natronlauge; Standardlösung, die 0,1 *mg* Nitratstickstoff im Kubikzentimeter enthält, d. i. 0,7217 *g* Kaliumnitrat auf 1000 *ccm*. *Apparatur.* Destillationskolben mit absteigendem Kühler. Als Vorlage dient ein 100 *ccm*-Meßkolben.

Ausführung. In den Kolben kommen 25 *ccm* Schwefelsäure, 0,1 *ccm* Xylenol und so viel Wasser, wie in der Probe an 5 *ccm* fehlt. Diese Mischung wird geschüttelt und, sobald sie abgekühlt ist, mit der Probe

[1]) Compt. rend. Lab. Carlsberg Ser. Chim. **21**, Nr. 14, 211 (1937). — [2]) Proc. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. **3**, 330 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3682 (1937). — [3]) Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. **87**, 119 (1937); siehe auch diese Ztschrft. **109**, 81 (1937).

versetzt, die 0,02—0,5 *mg* Nitratstickstoff enthalten soll. Die Endkonzentration der Schwefelsäure beträgt 62,5%, das Volumen 30 *ccm*. Halogene stören, Kalium darf nicht mehr als 1—2 *mg* je Ansatz vorhanden sein. Sind größere Mengen flüchtiger Säuren vorhanden, so werden 25 *ccm* n-Natronlauge vorgelegt, sonst 25 *ccm* 0,2 n-Natronlauge.

Man nimmt die Nitrierung bei etwa 20^0 in 15 Min. vor, dann unterbricht man durch Zusatz von 100 *ccm* Leitungswasser und destilliert nach kräftigem Umschütteln die Ansätze sofort, nachdem Glasperlen oder Bimssteinstückchen zugesetzt worden sind.

Die Destillation dauert 15 Min. In dieser Zeit sollen 65—75 *ccm* Destillat übergehen. Das Reaktionsprodukt und das überschüssige Xylenol lösen sich gut in der Lauge. Gegebenenfalls läßt man die letzten Tröpfchen von Xylenol mit Wasserdampf aus dem Kühler ausblasen, indem man für kurze Zeit $^3/_4$ des Wassers aus dem Kühler entfernt. Nachdem die Vorlagen auf 100 *ccm* aufgefüllt sind, werden sie frühestens nach $^1/_2$ Stde., spätestens nach 5 Stdn. colorimetriert.

Ebenso wie der Nitratstickstoff in Pflanzen wichtig ist, sind es im Warmblüterorganismus die aromatischen Verbindungen, deren summarischer Gehalt durch die Xanthoproteinreaktion von E. Becher[1]) in bisher grober Weise bestimmt werden konnte. Eine Verfeinerung des Verfahrens haben nun L. Jendrassik und A. Polgar[2]) eingeführt, und zwar einerseits dadurch, daß die Messung mit dem Stufenphotometer erfolgt, andererseits dadurch, daß die Nitrierung nicht wie bisher über freier Flamme vorgenommen wird, sondern im Wasserbad, wobei keine Verluste an nitrierten flüchtigen Verbindungen auftreten.

Lösungen: 20%ige Trichloressigsäure; nitritfreie konz. Salpetersäure; 33%ige Natronlauge.

Ausführung: 3,5 *ccm* Serum oder Plasma werden mit derselben Menge Trichloressigsäure gefällt; nach einigen Minuten werden 3,0 *ccm* Filtrat mit 0,75 *ccm* Salpetersäure im kochenden Wasserbad 5 Min. erhitzt. Sodann wird abgekühlt; man setzt 2,25 *ccm* Natronlauge zu, kühlt wieder ab, zentrifugiert scharf und mißt die klare Lösung bei 1 *cm* Schicht im „Stufo" mit Filter S 43. Für die obere Grenze der Norm beträgt die Extinktion 0,20.

Bei der Nitrierung von Tryptophan entstehen, wahrscheinlich durch primäre Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure, zuerst rote Azofarbstoffe, die durch weiteres Kochen zerstört werden. Ein Vergleich mit der ursprünglichen Methode (Vergleich mit einer Bichromatlösung) ist im Original mitgeteilt.

Zur Bestimmung von Indoxylverbindungen im Serum teilt H. Sharlit[3]) ein neues Verfahren mit. Seine Vorschrift umgeht das bisher übliche lästige Ausschütteln mit Chloroform dadurch, daß er in

[1]) Einfache quantitative, klinisch-chemische Harn- und Blutuntersuchungsmethoden. 2. Aufl. (1937). — [2]) Klin. Wochenschrift **16**, 1505 (1937). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **104**, 115 (1934) und Journ. of labor. clin. Med. **20**, 850 (1935); durch Ber. ges. Physiol. **84**, 602 und **89**, 108 (1936).

der Reaktionslösung selbst einen Niederschlag von Trichloressigsäure-äthylester erzeugt, der den gebildeten Farbstoff quantitativ aufnimmt.

2 *ccm* Blutplasma werden in ein Reagensglas gegeben und mit destilliertem Wasser auf 3 *ccm* verdünnt. Aus einer Bürette werden 5 *ccm* 20%ige Trichloressigsäure in der Weise zugefügt, daß 3mal nach je 5 Tropfen mit einem Glasstab 15 Sek. umgerührt und der Rest in zwei Portionen zugefügt wird. Bei mäßig hoher Umdrehungszahl wird 10 Min. lang zentrifugiert und durch ein quantitatives Papierfilter (5,5 *cm* ∅) in ein in 0,1 *ccm* graduiertes, 15 *ccm* fassendes Reagensglas filtriert. Zu 6 *ccm* des Filtrats werden nach und nach 5 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Kaliumpersulfat-Lösung, 0,5 *ccm* 1%ige Thymollösung in 95% Äthylalkohol und 5 *ccm* einer Lösung von 12,5 *g* Trichloressigsäure auf 100 *ccm* konz. Salzsäure gegeben; man verkorkt, mischt und läßt bei Zimmertemperatur wenigstens 50 Min. lang stehen. 5 Min. nach Zusatz des letzten Reagenses bildet sich eine dichte weiße Wolke, die innerhalb von 15 Min. einen roten Farbton annimmt, wenn etwa 0,015 *mg* Indikan in der Mischung enthalten sind. In diesem Falle muß das Reagensglas für 12 Min. in ein kochendes Wasserbad gegeben werden, um alles Indoxyl zur quantitativen Produktion des Farbstoffes (Indoxyl-Thymol-Verbindung) frei zu bekommen. Danach wird bei hoher Umdrehungszahl 10 Min. lang zentrifugiert, wobei das Äthyl-Trichloracetat und die Indoxyl-Thymol-Verbindung ausfallen. Ersteres beträgt bei Zimmertemperatur 0,25 *ccm*, bei Benutzung des Wasserbades etwa 0,6 *ccm*. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einem über dem Niederschlag stehenden Rest mit Eisessig auf genau 2 *ccm* aufgefüllt. Beim Umrühren erhält man eine vollständig klare, gefärbte Lösung. Diese ist nun fertig zur Ablesung in einem Colorimeter durch Wratton Nr. 74 Grünfilter, wie es für die Urinmethode angegeben ist. Zur Herstellung des Standards wird eine 0,75%ige Lösung von Kobaltsulfat [$CoSO_4 . 7 H_2O$ (Merck, C. P.)] verwendet, deren Indikanäquivalent 0,0043 *mg* beträgt und die ebenfalls für die Bestimmung im Urin gebraucht wird.

Wird bei den Analysen das Thymolreagens weggelassen, so wird die Erzeugung jedes mit Indoxyl kondensierten Farbstoffs vermieden. Das dem Thymol entsprechende Volumen muß durch den 95%igen Äthylalkohol ergänzt werden (Leerwert). Bei der Blutanalyse macht sich durch die Eigenfarbe der Reagenzien eine Korrektur von 0,123 *mg*-% nötig.

Berechnung bei Gebrauch eines gewöhnlichen Colorimeters: *mg* Indikan je 100 *ccm* Blutplasma:

$$= \frac{0{,}0043 \text{ . Ablesung des Standards in } mm}{\text{Ablesung des Unbekannten in } mm} \cdot \frac{100}{1{,}5} - 0{,}123.$$

Wird die Wasserbadtechnik bei besonders hohen Indikankonzentrationen angewendet, so gibt Glucose einen leicht rosa Farbton, ein Fehler, der jedoch 0,15 *mg*-% nicht überschreitet, also keine wesentliche Rolle spielt. Soll er beseitigt werden, so kann das Plasma zuerst zur Zerstörung der Glucose mit gewaschener Hefe behandelt werden.

Die Nachprüfung der Methodik mit zugesetzten Indikanmengen ergab befriedigende Resultate. Bei gesunden Nüchternpersonen mit Gesamtreststickstoffwert unter 35 *mg*-% wurden auf 100 *ccm* Plasma weniger als 0,06 *mg* Indikan gefunden, ja häufig Nullwerte, d. h. nach Abzug des Korrekturwertes blieben Null- oder Minuswerte. Hingegen fanden sich bei Fällen mit Stickstoffretention Indikankonzentrationen im Blut vom 100fachen des normalen Maximalwertes, z. B. 6,20 *mg*-% bei Patienten ohne Nieren und 5,70 und 4,50 *mg*-% bei Prostatahypertrophie.

Über die Bestimmung des Harnstoffs liegt eine vergleichende Untersuchung von M. H. Lee und E. M. Widdowson[1]) vor. Es werden geprüft die Ureasemethoden von B. H. Archer und G. P. Robb[2]), von J. F. Barrett[3]) und von E. J. Conway[4]). Bei den beiden ersteren findet man zu wenig Harnstoff, während die letztere ziemlich gute Übereinstimmung mit der nachstehend beschriebenen Xanthydrolmethode liefert und der Einfachheit halber klinisch zu bevorzugen ist. Die von Lee und Widdowson vorgeschlagene Xanthydrolmethode ist eine Modifikation des Verfahrens von Florence Beattie[5]); sie stellt also prinzipiell nichts Neues dar, denn die colorimetrische Bestimmung des Niederschlages in starker Schwefelsäure ist auch vielfach von anderer Seite bearbeitet worden. Auf welche Weise die Colorimetrie erfolgt, ist gleichgültig.

Eine andere colorimetrische Bestimmung versucht W. Brandt[6]).

Das Verfahren von Lee und Widdowson kann wie folgt durchgeführt werden:

Reagenzien: 1. 10%ige Natriumwolframatlösung; 2. n-Schwefelsäure = 3%ig; 3. Eisessig; 4. 5%ige methylalkoholische Xanthydrollösung (die Lösung muß filtriert werden); 5. mit Dixanthylharnstoff gesättigter Methylalkohol; 6. Methylalkohol-Wasser (3:1), gesättigt mit Dixanthylharnstoff; 7. Schwefelsäure von 50 Vol.-%; 8. Harnstoff-Standardlösung, enthaltend 6 *mg*-% Harnstoff, hergestellt aus einer 0,6%igen Lösung.

Zur Herstellung der Lösungen 5 und 6 beschickt man vier Zentrifugengläser von 50 *ccm* Inhalt mit je 5 *ccm* einer etwa 12 *mg*-%igen Harnstofflösung, 5 *ccm* Eisessig und 1 *ccm* Xanthydrollösung und mischt. Nach 30 Min. werden 20 *ccm* Methylalkohol zugesetzt; darauf wird zentrifugiert, die Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag mit 20 *ccm* Methylalkohol gewaschen. Der erhaltene Niederschlag genügt, um je 1000 *ccm* der Lösungen 5 und 6 zu sättigen, indem man sie über Nacht mit dem Niederschlag in Berührung läßt.

Ausführung: Doppelproben von 0,2 *ccm* Blut werden mit 1,4 *ccm* Wasser hämolysiert und durch je 0,2 *ccm* Wolframatlösung und 3%ige Schwefelsäure gefällt. 1 *ccm* Zentrifugat mischt man mit 1 *ccm* Eisessig

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 446 (1937) und Biochemical Journ. **31**, 2035 (1937). — [2]) Quart. Journ. of Med. **18**, 274 (1925). — [3]) Biochemical Journ. **29**, 2442 (1935); vgl. diese Ztschrft. **101**, 238 (1935). — [4]) Biochemical Journ. **27**, 430 (1933). — [5]) Biochemical Journ. **22**, 711 (1928). — [6]) Mikrochemie **22**, 181 (1937); vgl. diese Ztschrft. **115**, 382 (1938/39).

und 0,2 *ccm* Xanthydrol und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Dann wird mit 4 *ccm* der Lösung 5 vermischt, zentrifugiert und nochmals mit 4 *ccm* der Lösung 6 ausgewaschen. Die Wände des Zentrifugenglases müssen dabei peinlich abgespült werden, weil Xanthydrol selbst ebenfalls mit Schwefelsäure eine gelbe Farbe gibt. Der Niederschlag wird in einer zur Colorimetrie geeigneten Menge 50%iger Schwefelsäure gelöst und die Farbintensität gemessen. Der Zusatz des Methylalkohols hat den Vorteil, daß sich der Niederschlag besser zentrifugieren läßt, weil das spezifische Gewicht der Flüssigkeit klein ist. Mit der angegebenen Methode läßt sich Blut mit 10—500 *mg*-% Harnstoff mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ bestimmen. Das Verfahren wurde sowohl mit reinen Lösungen als auch in Zusatzversuchen geprüft.

Harnsäure. Ihre colorimetrische Bestimmung gründet sich fast durchweg auf der Reduktion der Phosphorwolframsäure oder einer ähnlichen Komplexsäure. Ein Übelstand ist das häufige Auftreten von Trübungen, die eine colorimetrische Messung unmöglich machen. I. M. Diller[1]) will diese Trübung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure vermeiden, wenn er nach dem Prinzip von St. R. Benedict arbeitet. M. L. Bierbrajer[2]) gibt an, daß man das zur Eiweißfällung benutzte Uranylacetat durch Uranylnitrat und Natriumacetat ersetzen kann, was aber keine entscheidende Abänderung darstellt. A. Kern und E. Stransky[3]) geben nun eine Modifikation der Methode von Folin an, die den Vorteil besitzen soll, daß Trübungen vermieden werden und außerdem von der Verwendung des giftigen Natriumcyanids Abstand genommen wird. Der Überschuß an Phosphorwolframsäure läßt sich nicht vermeiden; die Trübungen werden aber vermieden, weil zum Alkalisieren Natriumsilicat genommen wird.

Erforderliche Lösungen: 1. 1,55%ige wäßrige Uranylacetatlösung; 2. 0,1 n-Natronlauge; 3. Aceton; 4. Phosphorwolframsäure nach Folin: 50 *g* Natrium wolframicum p. a. Merck werden mit 40 *ccm* 85%iger Phosphorsäure pur. und 350 *ccm* destillierten Wassers wenigstens 2 bis höchstens 24 Stdn. am Rückflußkühler in leichtem Sieden erhalten und nach dem Abkühlen auf 500 *ccm* mit Wasser aufgefüllt; das Reagens ist bei Aufbewahrung in brauner Glasstöpselflasche dauernd haltbar; 5. Natriumsilicatlösung: Eine 10%ige wäßrige Lösung wird aus Natrium silicicum sicc. pur. bereitet durch anteilweises Eintragen in heißes Wasser. Nach Erkalten und Auffüllen läßt man 24 Stdn. stehen und filtriert dann durch gehärtete Filter. Zu 6 Teilen der klaren Lösung wird 1 Teil Glycerin zugesetzt. Die Lösung ist 3 Wochen haltbar.

Bestimmung im Serum. 1 *ccm* Serum wird mit etwa 7 *ccm* Wasser, 0,13 *ccm* Natronlauge, 0,1—0,2 *ccm* Aceton und 0,97 *ccm* Uranylacetatlösung vermischt, aufgefüllt und 5—10 Min. kräftig geschüttelt; 6 *ccm* Filtrat werden mit 2,6 *ccm* Glycerinsilicatlösung und 0,4 *ccm* Phosphorwolframsäure gemischt. Der Ansatz bleibt bei Zimmertemperatur stehen

[1]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 161 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4405 (1937). — [2]) Laboratoriumspraxis **12**, Nr. 5, 39 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2876 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **290**, 419 (1937).

und kann im Stufenphotometer mit Filter S 61 frühestens nach 20 und spätestens nach 90 Min. photometriert werden. Die Schichtdicke beträgt 20 *mm*.

Bestimmung im Harn. Eiweißhaltige Harne werden durch Erhitzen enteiweißt, die Urattrübung wird durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Von dem 50—100fach verdünnten Harn werden 8 *ccm* mit 3,5 *ccm* Glycerinsilicat und 0,5 *ccm* Phosphorwolframsäure versetzt und wie oben behandelt.

Es ist noch zu erwähnen, daß von M. Florkin[1]) die Methode von Benedict für allerkleinste Mengen abgeändert worden ist, sodaß noch einige Gamma Harnsäure, z. B. in Insektenblut, bestimmbar sind. Es wird nach der Vorschrift von St. R. Benedict[2]) gearbeitet, bei Verwendung des Zeissschen Stufenphotometers kann aber die Harnsäurebestimmung bereits in 0,1—1,0 *ccm* Folin-Wu-Filtrat ausgeführt werden. Es kommen z. B. zu 0,1 *ccm* Filtrat in einem Schliffstopfenglas das gleiche Volumen Wasser und aus einer Mikrobürette 1 Volumen 5%ige Natriumcyanidlösung, sowie $^1/_2$ Volumen Arsenphosphorwolframsäure-Reagens. Man schüttelt leicht um, stellt für 40 Min. in ein Wasserbad von 37° und danach 15 Min. in Eiswasser. Der entstehende Niederschlag wird durch Zentrifugieren entfernt. Die blaue Farbe kann sofort colorimetrisch bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kreatins verfügen wir über keine spezifische Reaktion, und fast alle Kreatinbestimmungsmethoden basieren auf der Überführung in Kreatinin und einer doppelten Kreatininbestimmung vor und nach Behandlung mit Säure. Die Differenz der beiden Werte wird auf Kreatin bezogen, doch muß man sich vergegenwärtigen, daß durch die Säurebehandlung teilweise Polyphenole usw. entstehen, die mit Pikrinsäure die gleiche Reaktion wie Kreatinin geben, und daß jede Differenzbestimmung einen erhöhten Fehler in sich schließt.

Methodisch handelt es sich meistens um die Frage, wie das Kreatin am vollständigsten und schonendsten in Kreatinin übergeführt werden kann. K. Dirr und H. L. Schade[3]) haben einen Vergleich der drei wesentlichen Ausführungsformen durchgeführt. Sie finden, daß nach Hahn und Barkan (24 Stdn. bei 65° in n-Salzsäure) am besten gearbeitet wird, jedenfalls zuverlässiger als nach Folin (Kochen) und nach Benedict (Eindampfen). Zur Farbmessung ist natürlich das Stufenphotometer am geeignetsten. Über den Einfluß von Zusätzen ist folgendes zu sagen. Histidin, Guanidin und Methylguanidin vermindern die Farbe des Kreatinins mit dem Pikrinsäurereagens, Arginin, Ornithin, Argininbetain, Sarkosin, Tyrosin, Cystin, Tryptophan und Asparaginsäure sind ohne Einfluß. Glycinanhydrid verstärkt dagegen die Farbtiefe. Manche aliphatische und aromatische Aldehyde geben braune und ähnliche Farbtöne, die aber meist nicht erheblich stören. Luminal gibt Ausscheidungen im Harn, die eine Kreatinausscheidung vortäuschen, desgleichen Bären-

[1]) Arch. int. Physiol. **44**, 542 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **101**, 424 (1937). — [2]) St. R. Benedict und Ethel Hitchcock, Journ. of Biol. Chem. **20**, 619 (1914); vgl. diese Ztschrft. **57**, 62 (1918). — [3]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **100**, 20 (1936).

traubenblättertee, aber nur für kurze Zeit, da das ausgeschiedene Hydrochinon in kurzer Zeit in das indifferente Chinon übergeht. Die ganze Untersuchung zeigt also, daß man bei derartigen Bestimmungen im Harn nicht vorsichtig genug sein kann, und sicher kommen außer den angeführten auch noch andere Störfaktoren vor. Von anderen Kreatinreaktionen wäre noch zu erwähnen das Verfahren von A. Harden und R. V. Norris[1]), die eine Reaktion zwischen Kreatin und Diacetyl entdeckt haben, die allgemein von allen Guanidinverbindungen gegeben wird. Diese Reaktion ist von K. Lang[2]) durch Verwendung von Acetylbenzoyl verbessert worden, aber leider ist die Reaktion zu unempfindlich (unter 0,05 *mg* tritt keine nachweisbare Reaktion mehr ein), sodaß eine Bestimmung im Blut nicht möglich ist.

Zur Bestimmung des Blutzuckers ist heute die Methode von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[3]) fast allgemein verbreitet. Kleine Veränderungen und Verbesserungen galten vor allem der Spezifität und der Vereinfachung. Statt der Fällung mit Zinkhydroxyd ist z. B. die Fällung mit Cadmiumhydroxyd vorgeschlagen worden, weil dann im Filtrat des Blutes als reduzierende Substanz nur noch die Glucose vorhanden ist. Die so gefundenen Werte kommen den tatsächlichen Glucosewerten am nächsten[4]). Ein anderes Fällungsmittel wird von L. Jendrassik und A. Polgar[5]) vorgeschlagen, welches ebenfalls sehr elektiv alle störenden Begleitstoffe aus dem Blut ausfällen soll. Die Fällung besteht in der gleichzeitigen Verwendung von Trichloressigsäure und Natriumwolframat, wobei erstere sowohl die Rolle der Schwefelsäure übernimmt als auch die eigene Fällungskraft entfalten soll. Man mischt z. B. in Zentrifugengläsern 0,1 *ccm* Blut mit 5,0 *ccm* 0,4%iger Natriumwolframatlösung und 5,0 *ccm* 0,9%iger Trichloressigsäure, vermischt, zentrifugiert scharf ab und kann die klare überstehende Flüssigkeit glatt abgießen, ohne zu filtrieren. Der gelatinöse Eiweißniederschlag bleibt im Zentrifugenglas hängen. Zur Reduktion wird neben Kaliumferricyanid die doppelte Menge an Carbonat genommen. W. S. Hoffman[6]) versucht die Titration dadurch zu umgehen, daß er die Farbe der Kaliumferricyanidlösung direkt unter Verwendung einer photoelektrischen Zelle mißt. Es läßt sich so sowohl die Glucose im Blut als auch im Harn schnell bestimmen. G. Sankaran und K. Rajagopal[7]) messen das Redoxpotential der Ferricyanidlösung und können aus der Änderung des Potentials berechnen, wieviel Ferricyanid reduziert worden ist. Die Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Blutzuckergehalt ist fast linear und noch 0,005 *mg* Glucose können genügend genau bestimmt werden, d. h. es genügen 0,02 *ccm* Blut.

[1]) Journ. of Physiol. **42**, 332 (1911). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **208**, 273 (1932); vgl. diese Ztschrft. **93**, 75 (1933). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [4]) A. Fujita und D. Iwatake, Biochem. Ztschrft. **242**, 43 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 444 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **102**, 461 (1935). A. Fujita und K. Okamoto, Biochem. Ztschrft. **225**, 368 (1930). — [5]) Klin. Wochenschrift **17**, 1639 (1938). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **120**, 51 (1937). — [7]) Indian Journ. med. Res. **24**, 459 (1936); durch Ber. ges. Physiol. **100**, 246 (1937).

Über quantitative Tropfanalyse von Glucose berichten Kathrin Heck, W. H. Brown und P. L. Kirk[1]).

Lösungen: Glucose-Standard, enthaltend 10,0 *mg*-% Glucose; 14%ige Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat; 1,5%ige Kaliumferricyanidlösung; 10%ige Schwefelsäure; etwa 0,01 n-Cerisulfatlösung (sie wird hergestellt, indem man eine entsprechende Menge von Cerioxyd in konz. reiner Schwefelsäure löst, mit redestilliertem Wasser verdünnt und durch ein Glasfilter filtriert; die Lösung muß vor allen organischen Verunreinigungen geschützt werden); 0,0025 m-Phenanthrolineisensulfatlösung als Indikator [sie wird hergestellt nach der Vorschrift von G. H. Walden, L. P. Hammett und R. P. Chapman[2])]; 10%ige Kupfersulfatlösung; 10%ige Natriumwolframatlösung mit 2% Soda.

Ausführung: Die Probe, welche 1—12 γ Glucose enthält, wird mit einer Capillarpipette in ein Reagensglas von 3×35 *mm* abgemessen, das eine Marke bei etwa 200 *cmm* trägt, die bei allen Röhrchen gleich ist. Der Probe werden etwa 40 *cmm* Sodalösung und Ferricyanid zugegeben, dann wird zur Marke aufgefüllt und 5 Min. in ein kochendes Wasserbad gesetzt. Danach wird der Inhalt mit einer großen Capillarpipette auf ein Mikroporzellanschälchen gebracht; Gläschen und Pipette werden mit Wasser nachgespült. Zu dem Inhalt der Porzellanschale kommen dann 50 *cmm* 10%ige Schwefelsäure; das gebildete Ferrocyanid wird anschließend sofort mit Cerisulfat unter Verwendung von Phenanthrolin als Indikator mit einer Capillarbürette titriert. Der erste Umschlag nach Grün wird als Titrationsendpunkt genommen. Der Umschlag ist scharf, die Erkennung des Endpunktes bedarf aber einiger Übung. Der Verbrauch einer Leerprobe wird abgezogen.

Zur Eiweißfällung wird vorgeschlagen, die Blutprobe mit demselben Volumen Kupfersulfatlösung zu versetzen, dann mit demselben Volumen Natriumwolframatlösung und mit Wasser auf das 10fache Blutvolumen aufzufüllen. Es soll mit einem magnetischen Rührer gerührt werden; der Niederschlag kann mit einer Handzentrifuge abgetrennt und die klare Lösung wie oben beschrieben analysiert werden. Der Fehler soll $\pm 1\%$ betragen.

E. Lasausse, R. Kermarec und I. Frocrain[3]) fällen nach der alten Methode von Fehling mit einem sehr großen Überschuß von Reagens. Das ausgeschiedene Cuprooxyd wird gesammelt und in Königswasser gelöst und dann das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Man braucht nur 0,1 *ccm* Blut und vor allem kupfer- und eisenfreie Reagenzien.

G. Joachimoglu und K. Panagopoulos[4]) versuchen, die verschiedenen Zuckerarten im Harn zu bestimmen. Nacheinander wird die Reduktion mit der Lösung von Benedict und die Polarisation ausgeführt. Man kann alsdann aus den im Original beigefügten Kurven die Art des Zuckers (Glucose, Lactose, Galactose oder Fructose) ablesen.

[1]) Mikrochemie **22**, 306 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 457 (1933); siehe auch K. Hinsberg und K. Lang, Medizinische Chemie, S. 184 (1938). — [3]) Journ. Pharm. Chim. (8) **24**, 461 (1936); durch Ber. ges. Physiol. **98**, 614 (1937). — [4]) Praktica **11**, 229 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 113 (1937).

Die Pentosebestimmung in Adenylnucleotiden untersuchen J. K. Parnas und B. Umschweif[1]); sie geben damit gleichzeitig eine Kritik verschiedener Pentosebestimmungsmethoden. Das Verfahren der Pentosebestimmung ist u. a. von D. Ferdmann[2]) und auch von K. Suminokura[3]) vorgeschlagen worden. Die Pentose wird, nachdem sie aus dem Nucleotid abgespalten worden ist, in Furfurol übergeführt und mit Hilfe von Xylidin oder Anilin (nach Parnas) colorimetrisch bestimmt. Nach den Untersuchungen von Parnas sind die Angaben von Ferdmann, daß man das Furfurol mit 69% der theoretischen Ausbeute erhalte, falsch. Im besten Falle kann man 40% erhalten und auch nur in wechselnden Mengen; daher ist die Methode abzulehnen. Es wird aber die analytisch wichtige Angabe gemacht, daß neben dem Adenylinosit und der Adenosintriphosphorsäure im Muskel noch andere Furfurol liefernde Substanzen vorhanden sein müssen. Zur Bestimmung der Adenylphosphorsäure ist deshalb die Fällung als Bariumsalz im Trichloressigsäureextrakt des Muskels, Umwandlung in das Natriumsalz und anschließende Bestimmung des durch Desaminase abgespaltenen Ammoniaks vorzuziehen, wie J. K. Parnas und C. Lutwak-Mann[4]) berichten. Die Adenylmonophosphorsäure läßt sich nach K. Lohmann und Ph. Schuster[5]) durch eine spezifische Desaminase bestimmen.

Nach Th. Wagner-Jauregg[6]) liefern die Adenosinpolyphosphorsäuren gut krystallisierende und in kaltem Wasser schwer lösliche Acridinsalze. Man kann sie darstellen mit alkoholischer Acridinlösung und den freien Adenosinphosphorsäuren oder aus den Bariumsalzen und salzsaurer Acridinlösung. Die Acridinsalze können mit Soda wieder zerlegt werden, worauf das Acridin durch Ätherextraktion entfernt wird.

Über die colorimetrische Bestimmung der Glycerinsäure gibt S. Rapoport[7]) einen ausführlichen Bericht. Die Bestimmung der Glycerinsäure hat nicht nur Interessse um ihrer selbst und ihrer Phosphorsäureester willen, sondern auch zur Bestimmung des Serins, welches bei der Desaminierung in Glycerinsäure übergeht. Die colorimetrische Bestimmung mit Naphthoresorcin und konz. Schwefelsäure ist einerseits so empfindlich, daß 10 γ Glycerinsäure noch eine deutliche blaue Farbe ergeben, und andererseits sehr spezifisch, denn Brenztraubensäure, Glycerin, Glykol, α- und β-Buttersäure, Milchsäure, Dioxylsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Lävulose, Glucose, Galactose, Butter-Propion-Glucuronsäure, Hexosemono- und di-phosphorsäure und verschiedene desaminierte Aminosäuren geben keine Reaktion. Glykolsäure gibt eine starke braune Farbe.

Die maximale Farbentwicklung tritt nur bei absoluter Trockenheit der Probe ein, bei Feuchtigkeit ist die Farbe schwächer und grünlich. Die Naphthoresorcinkonzentration muß groß sein und die Konzentration der Schwefelsäure auf ein Minimum beschränkt werden.

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 325 (1937). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **216**, 205 (1933). — [3]) Journ. of Biochem. **14**, 343 (1931); vgl. diese Ztschrft. **97**, 460 (1934). — [4]) Biochem. Ztschrft. **278**, 11 (1935). — [5]) Biochem. Ztschrft. **272**, 24 (1934). — [6]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **239**, 188 (1936). — [7]) Biochem. Ztschrft. **289**, 406 (1936).

Ausführung: Eine zwischen 150 und 400 γ liegende Menge Glycerinsäure wird in ein breites und niedriges Reagensglas pipettiert und mit 2 Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbad eingetrocknet, um flüchtige Säuren zu vertreiben. Der Rückstand wird nochmals mit 2 Tropfen Salzsäure getrocknet und weiter $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad belassen, um die Salzsäure vollkommen zu vertreiben. In die trockenen Röhrchen kommen 2 *ccm* einer frisch bereiteten 0,1%igen Naphthoresorcinlösung in konz. Schwefelsäure. Die so beschickten Reagensgläser werden 1 Stde. in einem schwach siedenden Wasserbad erhitzt, die blau gefärbte Lösung wird dann in einen 25 *ccm*-Meßkolben übergeführt, worauf die Gläschen sorgfältig mit konz. Schwefelsäure nachgewaschen werden. Nach dem Auffüllen erfolgt die colorimetrische Bestimmung.

Für die Phosphoglycerinsäurebestimmung im Blut ergibt sich folgende Vorschrift. 5 *ccm* defibriniertes Blut werden mit dem gleichen Volumen 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt, nachdem sie mit dem dreifachen Volumen destillierten Wassers verdünnt worden sind. 15 *ccm* Filtrat werden in einem weiten Zentrifugenglas mit Natronlauge gegen Methylorange neutralisiert, indem zuerst 33%ige Lauge verwendet und der Neutralpunkt durch Zusatz von Trichloressigsäure und n-Natronlauge eingestellt wird. Zur Fällung der Phosphoglycerinsäure werden nun 2 *ccm* gesättigte Bleizuckerlösung zugesetzt und zur vollständigen Fällung 10 *ccm* 96%iger Alkohol zugefügt. Die Fällung soll möglichst einen Tag stehen bleiben, dann wird abzentrifugiert, einmal mit 3 *ccm* destilliertem Wasser gründlich unter Aufwirbeln gewaschen, wieder zentrifugiert, noch einmal mit 2 *ccm* Wasser aufgewirbelt und 15 Min. aus einer Capillare Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Capillare wird abgespritzt, der Inhalt des Zentrifugenglases in einen 10 *ccm*-Meßkolben filtriert, das Filter nachgewaschen und zur Marke aufgefüllt. Je nach der Art des Blutes nimmt man einen aliquoten Teil zur Bestimmung, bei Menschenblut z. B. 3 *ccm*, bei Schweine- und Pferdeblut z. B. 2 *ccm*.

Die Weiterbehandlung erfolgt nach der oben gegebenen Vorschrift. Eine Übertragung auf das Stufenphotometer ist in Arbeit. Im Muskel gelingt die Bestimmung nicht, weil Mißfärbung eintritt.

Zu Serienbestimmungen in Hydrolysaten wird das nach F. W. Foreman mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure vorbehandelte Hydrolysat desaminiert, indem es auf dem siedenden Wasserbad mit 6 Tropfen konz. Salzsäure und 5 Tropfen Natriumnitritlösung versetzt wird. Es wird auf ein passendes Volumen aufgefüllt; je 5 *ccm* werden zur Analyse nach obiger Vorschrift genommen.

Über die Phosphoglycerinsäurebestimmung in Leber, Muskel und Hefe gibt S. Rapoport[1]) noch folgende Hinweise: An der oben gegebenen Vorschrift hat sich nichts Wesentliches geändert. Die Eigenfärbung, die bei bestimmten Substraten auftritt, wird dadurch ausgeschaltet, daß eine zweite Probe ohne Naphthoresorcin nur mit Schwefelsäure behandelt und der dabei erhaltene Wert als Leerwert in die colorimetrische Bestimmung

[1]) Biochem. Ztschrft. **291**, 429 (1937).

eingesetzt wird. Außerdem wird eine überschüssige Menge Reagens gleich lang allein erhitzt und die hierbei auftretende Färbung von den gemessenen Werten in Abzug gebracht. Es werden also zweimal je 2 *ccm* Filtrat mit 0,5 *ccm* Salzsäure zur Trockne verdampft; in das eine Röhrchen bringt man dann 2 *ccm* Reagens (Naphthoresorcin in konz. Schwefelsäure), in das andere nur 2 *ccm* Schwefelsäure und in ein drittes nur Reagens. Es wird 1 Stde. im siedenden Wasserbad erwärmt, dann die Probe mit konz. Schwefelsäure auf 25 *ccm* aufgefüllt. Die Leerprobe wird unter Zusatz von 2 *ccm* des für sich allein erhitzten Reagenses ebenfalls auf 25 *ccm* aufgefüllt und in der so vorbereiteten Untersuchungslösung die Messung mit Filter S 61 durchgeführt. Meist genügt eine Schichtdicke von 5 *mm*, doch können bei kleineren Mengen auch 10 und 20 *mm* genommen werden. Der Extinktionskoeffizient für 100 γ Glycerinsäure beträgt bei 5 *mm* 0,20, woraus sich jede beliebige Analyse berechnen läßt.

Zur spektrographischen Bestimmung des Bilirubins liefern J. Henry-Cornet und L. Henry[1]) einen Beitrag. Es ergibt sich eine Reihe von scharfen Banden in der Nähe des U.-V., die zur Identifizierung des Farbstoffes dienen können. Bei 2450 Å läßt sich eine Konstante von 0,00233 und bei 2570 Å eine von 0,00153 finden, mit deren Hilfe unbekannte Bilirubinlösungen bestimmt werden können. Gegenüber den vergleichsweise mitbestimmten Werten nach der Methode von Hymans van den Bergh bestehen Differenzen, deren Ursache noch aufgeklärt werden muß.

Die Methode von L. Jendrassik und R. A. Cleghorn[2]) ist bereits beschrieben worden. Ein besonderer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Eiweiß nicht gefällt wird und dadurch Adsorptionsverluste vermieden werden. Die neuerdings von L. Jendrassik und P. Gróf[3]) beschriebene Vereinfachung bezieht sich vor allem auf den Fortfall der Messung im Violetten, die ursprünglich angegeben war, weil ein nebenbei entstehender brauner Azofarbstoff zu hohe Bilirubinwerte vortäuschte. Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Fehler nicht sehr erheblich ist und durch eine einfache Korrektur ausgeschaltet werden kann. Liegt allerdings keine rein rötliche, sondern eine bräunliche Azolösung vor, was unschwer erkannt werden kann, so muß man nach der ursprünglichen Vorschrift auch die Violettabsorption messen und entsprechend abziehen. Der Azofarbstoff wird durch starke Lauge in sein Natriumsalz verwandelt und seine Extinktion im „Stufo" mit Filter S 61 gemessen.

Lösungen: 1. Coffeinmischung: 20 *g* Coffein + 30 *g* Natriumbenzoat + 50 *g* Natriumacetat werden gelöst und mit Wasser auf 400 *ccm* aufgefüllt.

2. Diazomischung: 10 *ccm* Diazo I (5 *g* Sulfanilsäure + 15 *ccm* konz. Salzsäure auf 1000 *ccm* mit Wasser aufgefüllt) werden mit 0,25 *ccm* oder 6 Tropfen Diazo II (0,5%ige Natriumnitritlösung) gemischt.

3. Fehling II: 10 *g* Natriumhydroxyd + 35 *g* Natriumtartrat + 100 *ccm* Wasser.

---

[1]) Bull. classe Sci. Acad. roy. Belg. **23**, 697 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **104**, 393 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 382 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **297**, 81 (1938).

Ausführung: 1,0 *ccm* klares Serum, nüchtern entnommen, werden mit 2,0 *ccm* Coffeinmischung gut gemengt und 0,5 *ccm* Diazomischung zugesetzt. Nach 10 Min. wird der Extinktionskoeffizient bei 1 *cm* Schicht und Filter S 61 gemessen. Die Konzentration C in *mg*-% ist gleich $5{,}32\,(E_1^{61} - 0{,}03)$. Will man mit Vergleichslösung arbeiten, so wird derselbe Ansatz mit Wasser statt Diazomischung wiederholt und diese Lösung auf die andere Seite des Stufenphotometers gestellt. Die Konzentration an Bilirubin in *mg*-% errechnet sich dann nach der folgenden Gleichung: $C = 5{,}35\,(E_1^{61} - 0{,}005)$. Wird das Serum verdünnt, weil zu wenig zur Verfügung steht oder weil der native Bilirubingehalt zu hoch ist, so muß das Ergebnis mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert werden. Mitunter tritt durch Laugezusatz nicht der richtige blaue Farbton auf, sondern ein grünlicher oder gar gelber, der von einem Farbstoff mit Indikatoreigenschaften stammt, der sich aus der Diazolösung und dem Coffeingemisch in um so größerer Menge bildet, je höher der Nitritgehalt der Lösung ist und je länger diese vor dem Laugenzusatz mit der Katalysatorlösung zusammen war. Das von L. Jendrassik und R. A. Cleghorn ausgearbeitete Verfahren kann auch zur Bestimmung von reinen Bilirubinlösungen verwendet werden, sowohl in neutraler als auch in saurer oder alkalischer Lösung. Bei alkalischer Reaktion schließt sich das Vorgehen an das bei Serum vollkommen an. Für die sauer-alkoholische Methode versetzt man 1 Volumen Bilirubinlösung mit 5 Volumen 96%igem Alkohol, 1 Volumen Diazomischung und nach 5—10 Min. 2 Volumen konz. Salzsäure und füllt dann mit Alkohol auf 10 Volumen auf. Die Messung erfolgt mit Filter S 57. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung: $C = 6{,}92 \times E_1^{57}$. Die Neutralmethode wird wie folgt durchgeführt: 1 Volumen Bilirubinlösung (in 0,01 n-Natronlauge, gegebenenfalls unter Zusatz von etwa $^1/_{10}$ Volumen Coffeinmischung hergestellt) + 3,5 Volumen verdünnte Coffeinmischung + 0,5 Volumen Diazomischung. Die Messung erfolgt mit Filter S 53 $C = 6{,}48 \cdot E_1^{53}$[1]).

Zur Bestimmung des Bilirubins im Harn nach L. Jendrassik und P. Gróf[2]) wird zuerst mit Calciumchlorid und Natriumphosphat das Bilirubin gefällt und mit verdünnter Calciumchloridlösung gewaschen; darauf wird das Bilirubin aus dem Niederschlag mit Alkohol, Diazomischung und Salzsäure herausgelöst und colorimetrisch bestimmt.

Lösungen: 11%ige Lösung von Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$); 20%ige Lösung von Calciumchlorid ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$); 0,2%ige Calciumchloridlösung; 96%iger Alkohol; Diazo I und II wie vorstehend; reinste konz. Salzsäure.

Ausführung: 2,0 *ccm* möglichst frischer Harn, bei stark saurer Reaktion neutralisiert, um bilirubinhaltige Niederschläge zu lösen, werden mit 1,5 *ccm* Phosphatlösung und 0,5 *ccm* 20%ige Calciumchloridlösung versetzt und nach 10—15 Min. zentrifugiert, worauf der Niederschlag 1—2mal mit verdünnter Calciumchloridlösung gewaschen wird. Die Flüssigkeit wird

[1]) E_1^{53} bedeutet die gemessene Extinktion mit Filter S 53 bei 1 *cm* Schichtdicke. Werden andere Schichtdicken verwendet, sind die Faktoren entsprechend zu reduzieren. — [2]) Biochem. Ztschrft. **296**, 71 (1938).

möglichst vollkommen abgesaugt, dann werden 6,6 *ccm* Alkohol und 0,5 *ccm* Diazomischung zugesetzt und mit dem Niederschlag gründlich aufgerührt. Nach 5—10 Min. setzt man 2,0 *ccm* Salzsäure zu und mißt die Extinktion mit Filter 57 bei 1—3 *cm* Schichtdicke. Man reduziert die Ablesung auf 1 *cm* Schicht; dann ist die Bilirubinkonzentration in mg-% $C = 3{,}46 \cdot E_1^{57}$. Ist der Bilirubingehalt nur sehr gering, so verwendet man entsprechend mehr Harn. Dann ändert sich der Faktor entsprechend. Die tägliche Bilirubinausscheidung mißt man einzeln sofort in den frisch entleerten Proben.

Die Bilirubinbestimmung im Harn läßt sich auch unter Zusatz der Coffeinmischung durchführen. Hierüber ist das Original einzusehen.

Über einen einfachen Nachweis des Urochromogens berichtet M. Weiß[1]). 8 *ccm* klarer, gegebenenfalls filtrierter Harn werden mit 16 *ccm* Wasser verdünnt und in zwei Hälften geteilt. Zu der einen Hälfte gibt man 3 Tropfen einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung. Ist Urochromogen vorhanden, so tritt nach dem Umschütteln eine kanariengelbe Färbung auf. Ist die Probe negativ, so verändert sich der Harn innerhalb 1 Min. höchstens im Sinne einer leichten Braunfärbung, während bei einer positiven Probe die Gelbfärbung beständig ist. Je nach dem Ausfall der Probe kann der Harn auch schwächer oder stärker verdünnt werden. In den Fällen, wo Harnfarbstoffe störend wirken, kann man diese aussalzen und wie folgt verfahren: Man gibt zu 25 *ccm* Harn 20 *g* Ammoniumsulfat, rührt etwa 2 Min., bis nur noch Spuren des Salzes ungelöst sind, filtriert klar ab, wobei vor allem das störende Urobilinogen auf dem Filter bleibt. Von dem Filtrat werden unverdünnt 4 *ccm* mit 1—2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Auch die Diazoreaktion von P. Ehrlich[2]) ist anwendbar. Nach der Ammoniumsulfatfällung ist sie viel reiner als im Originalharn. Auf die klinische Bedeutung der Urochromogenprobe wird hingewiesen.

K. Hinsberg.

---

[1]) Pharm. Monatsh. **18**, 4 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **23**, 275 (1884).